BEITRÄGE

zur

PHARMAKOCHEMIE

von

EQUISETUM ARVENSE L.

und Monographie der Herbae Equiseti.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

KARL HAAS,

Apotheker

von BASEL.

COLMAR

IMPRIMERIE ET ÉDITION DES DERNIÈRES NOUVELLES DE COLMAR

1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren:

Dr. H. ZŒRNIG und
Dr. P. CASPARIS.

Basel, den 28. Oktober 1930.

Dekan:
Professor *Dr. H. Zörnig.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde in der pharmazeutischen Anstalt der Universität Basel unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. H. ZŒRNIG

und

Herrn Professor Dr. P. CASPARIS

ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesen beiden Herren an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für ihre freundliche Unterstützung und wohlwollende Förderung meiner Arbeit auszusprechen.

Meinem Onkel,

Herrn Dr. Richard Wagner

gewidmet.

EINLEITUNG.

Herba Equiseti, das Zinnkraut, ist ein sehr altes Volksheilmittel. Seine Verwendung als solches ist auch heute noch recht beträchtlich. Mehr als das! Es hat sich in neuester Zeit sogar wieder Eingang verschafft in die Schulmedizin, wo es lange Zeit ein kümmerliches Dasein gefristet hat. So wird es in die neue Pharmacopoea helvetica ed. quinta wieder aufgenommen werden.

Hinsichtlich der Wirkung in verschiedener Richtung herrscht bei Pharmakologen und Klinikern noch keine Einigkeit. Ueber seine wirksamen Bestandteile lässt sich vorläufig nur die Vermutung äussern, dass die in ihm enthaltene Kieselsäure als ein solcher zu betrachten ist. Weiteres ist darüber nicht bekannt.

So schien es denn reizvoll, der Frage nach den wirksamen Inhaltsbestandteilen von Equisetum arvense L. etwas nachzugehen und ich habe es in den nachstehenden Untersuchungen auf Anraten von Herrn Prof. Dr. P. Casparis unternommen, die Droge in pharmakochemischer Richtung durchzuarbeiten.

Der steigenden Bedeutung der Droge entsprechend ist in der vorliegenden Arbeit auch der Versuch gemacht worden, in monographischer Darstellung das über Geschichte, Pharmakochemie, Pharmakobotanik, Etymologie, Therapie und Pharmakologie Bekannte zusammenzufassen.

I. HISTORISCHES.

Die Frage, ob die von uns in dieser Arbeit untersuchte Pflanze, Equisetum arvense L., schon im Altertum bekannt war und medizinisch verwendet wurde, lässt sich nicht ohne weiteres mit ja beantworten. Zwar soll die in China heute noch unter dem Namen Muh'-ts'i (1) als Adstringens Verwendung findende Equisetumspecies nach Bretschneider im ältesten Pen-ts'ao des Kaisers Shen-Nung (3. Jahrtausend v. Chr.) aufgenommen gewesen sein (2). In erster Linie ist es jedoch von Interesse, die Werke der alten Autoren der griechischen und römischen Zeit daraufhin zu durchgehen.

In der Arzneimittellehre des Dioskurides (3) (1. Jahrhundert n. Chr.) findet sich eine Beschreibung der Hippuris, wie Equisetum im Griechischen hiess, die hier wiedergegeben sei :

« Prima in aquosis locis et fossis nascitur; cauliculos edit inanes, « rubescentes, subasperos, solidos, geniculis invicem insertis dissec- « tos, ac circum ipsos folia juncea crebra tenuiaque. In sublime autem « attollitur, vicinos scandens arborum caudices, ex iisque dependet, « circumfusa ramis multis, nigris, ut est equi cauda; radix lignosa ac « dura. Altera caule est recto, aequali, cubito maiore, quodammodo « inani, comis per intervalla brevioribus et mollioribus candi- « dioribusque.»

Wir sehen also, dass Dioskurides bereits 2 Arten unterscheidet, von denen jedoch nach seiner Beschreibung keine vollständig mit einer der uns bekannten Equisetumarten übereinstimmt, am allerwenigsten die von ihm erwähnte auf Bäumen schmarotzende Pflanze.

Kosteletzky (4) glaubte in der Hippuris prima des Dioskurides Equisetum fluviatile, in der « altera » Equisetum limosum erkennen zu können, während Sprengel (5) die erste Art für Equisetum maximum, die zweite dagegen wie Kosteletzky, für Equisetum limosum hielt.

Auch in der Historia naturalis des Plinius (6) existiert eine Beschreibung, die offenbar auf Dioskurides zurückgeht und aus der wir erfahren, dass « Equisetum, Hippuris a Graecis dicta, est pilus terrae, equinae setae similis ». Wir lernen hier auch die neben Hippuris und Equisetum noch gebräuchlichen Benennungen kennen : « Alii hippurim, alii ephedron, alii anabasin vocant ». Die mit den Tatsachen nicht übereinstimmende Bemerkung : « Semen rotundum simile coriandro » findet sich bei Dioskurides nicht, weshalb schon J. Bauhin (7) hier eine Verwechslung von Seiten des Plinius annahm. Neben

den zwei Arten des Dioskurides unterscheidet er noch eine dritte, « brevioribus comis . . . . perquam utilem ischiadicis et vulneribus ex aceto impositam propter sanguinem sistendum ».

Schliesslich fanden wir noch eine Stelle bei dem Alexandriner Demokritos (8) (ca. 450 v. Chr.), aus der man zwar nicht sehr viele Einzelheiten entnehmen kann, die jedoch auch keine Widersprüche birgt :

„ᴄʜ Ἵππουρις ἐκ τοῦ ἐτύμου τὸ ὄνομα ἔσπασεν, ἐστὶ γὰρ ὁμοία τῇ τοῦ ἵππου οὐρᾷ ἔχουσα τὰ φύλλα ταῖς θριξὶν ὁμοία“

Die beiden Bezeichnungen Equisetum und Hippuris, die oft verstümmelt wurden, waren im Altertum und Mittelalter vollständig synonym, wie dies auch aus einer Anmerkung am Schluss des Kapitels « Herba equiseta » in dem aus dem 9. nachchristlichen Jahrhundert stammenden Codex des Pseudoapuleius (9) hervorgeht, die besagt : « a Graecis dicitur ippirum, Itali equiseta ». Daneben existierten ausser den schon genannten noch die Bezeichnungen : Trimachium, Schoeniostrophum, Gis, Salpingium, Ephedra, Ephydron.

Bei dieser Gelegenheit darf wohl auch die in der Literatur nur einmal zu findende Frage ventiliert werden, ob beim Equisetum und Hippuris der Alten nicht gelegentlich eine Verwechslung mit einer Ephedra-Art vorlag. Dieser Frage liesse sich möglicherweise durch Quellenstudium nähertreten, welche Aufgabe indessen nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegt, weshalb ich mich darauf beschränke, sie lediglich aufzuwerfen.

Erst Linné gab unserer Pflanze den endgültigen Namen Equisetum, während er mit dem Namen Hippuris eine phanerogame Pflanze aus der Familie der Halorrhagidaceae, den Tannenwedel, belegte, gemäss dem von ihm aufgestellten Prinzip : « quaecumque plantae genere differunt, diverso nomine generico designandae sunt ». Zur Begründung seiner Nomenklatur zitiert er sogar gerade als Beispiel das Equisetum : « Si quis diceret, se observasse singularem Equiseti « speciem foliis circa caulem positis, bifurcatis, levissimis spinis ob- « sitis, ego mox revocarem in memoriam species Equiseti secundum « genus 777, nec somniarem de Charae alicuius specie 801 ». (10)

Nach Linnés Urteil fassten die Alten unter dem Namen Equisetum die von uns heute als Equisetum, Chara und Hippuris bezeichneten Pflanzen zusammen, denen nach Duval-Jouve (11) noch die Gattungen Elatine, Ceratophyllum und Ephedra hinzugefügt werden können.

Wir dürfen also die zu Anfang dieses Kapitels aufgeworfene Frage dahin beantworten, dass das Zinnkraut im Altertum wahrscheinlich bekannt war, jedoch von andern, ähnlich aussehenden Pflanzen nicht genau unterschieden wurde.

Was nun die Anwendung der « Hippuris » betrifft, so erfahren wir durch die schon zitierten Autoren, dass sie im Altertum sehr geschätzt war. Dioskurides gibt in seiner Materia medica folgende Indikationen für die beiden ihm bekannten Arten: « Adstringet herba, ob « quam causam sanguinis ex naribus eruptiones sistit succus eius. « Bibitus idem cum vino utiliter contra intestinorum tormina et uri- « nam cit. Glutinant cruenta vulnera trita et inspersa folia eius; suc- « currit radix et herba pariter tussientibus, non nisi recta cervice spi- « rantibus et ruptis. Quin etiam intestinorum divisiones, vesicam dis- « sectam et intestinorum ramices glutinare feruntur folia cum aqua « pota. Altera concisa ex aceto eadem potestate vulneribus medetur.»

Plinius, der sich in der Beschreibung, wie wir schon gesehen haben, streng an Dioskurides hält, stimmt dementsprechend auch in seinen Angaben über die medizinische Verwendung der Droge durchaus mit diesem überein. Er fügt nur den kleinen Satz hinzu : « . . . in pratis vituperata nobis », der insofern interessant ist, als hier zum ersten Male in der Literatur einer Eigenschaft des Zinnkrautes Erwähnung getan wird, der wir in spätern Jahrhunderten noch öfters begegnen werden, nämlich der Schädlichkeit für das Weidevieh.

Bei Galen (12), der Equisetum ebenfalls anführt, findet man folgende Angaben :

« Vulnera maxima conglutinat, etiamsi praesectos esse nervos « contingat; praeterea intestinorum ramices cogit », die gegenüber den schon zitierten nichts Neues enthalten.

Im Mittelalter genoss das Zinnkraut den Ruf einer sehr nützlichen Heilpflanze. Von den aus der Literatur des Altertums bekannten Eigenschaften wurden besonders die adstringierenden und haemostyptischen hervorgehoben.

In dem schon angeführten Codex des Pseudoapuleius (9) finden wir im Abschnitt « Herba equiseta » den Saft der Pflanze « mit süssem Wein gemischt, zwei Becher voll gegeben » gegen die Ruhr empfohlen. Ebenso wenn einer Blut speit « herbae equisetae succum ex vino austerissimo sine fumo ieiunus bibat, mox restringet sanguinem.»

Dass man zur Blütezeit der Kultur der Araber, im 10.—13. Jahrhundert, in deren Literatur auch dem Schachtelhalm begegnet, ist nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, dass diese in medizinisch-botanischen Fragen zum Teil auf den Schriften der Griechen, besonders des Dioskurides, fusst.

Dem Werke Ibn Baithar's (13), der alle damals in Arabien und Spanien bekannten Heil- und Nutzpflanzen und ihre Anwendung beschrieb, entnehmen wir, dass der Schachtelhalm arabisch Anâbib hiess und unter der Bezeichnung sâlw auch in Andalusien verwendet wurde. Man unterschied zwei Arten, eine grosse und eine kleine,

von denen letztere miteinander zusammenhängende, an den Knoten ausziehbare Zweige besitzt. Beim Kosten der Pflanze findet man eine zusammenziehende Kraft mit geringer Bitterkeit, der die Wirkung gegen Diarrhoe zuzuschreiben sei. Das Dekokt wurde getrunken bei Rupturen und Brüchen, ebenso gegen Nieren- und Blasenkrankheiten, da es die inneren Organe stärke. Das mit Feigen versetzte Dekokt soll bei Husten und Heiserkeit wirksam sein. Das gepulverte Kraut soll, in Wunden gestreut, dieselben mit Fleisch ausfüllen.

Die zweite Art, die einen dickern Stengel und mehr Aeste besitzt, soll ähnlich wirken. Nach Elscherif, den Ibn Baithar als Gewährsmann zitiert, sollen die Frauen Arabiens die zarten Sprösslinge mit Traubensaft kochen und einen starken Becher voll davon trinken, was die Körper der Frauen fett mache, den Teint verschönere und die Gebärmutter reinige.

Bei Serapio heisst die Droge Dheneb alcail, bei Avicenna, der sie vornehmlich bei Nasenbluten wirksam fand, Daneb Alchail. Ausserdem findet man noch die Namen : Denebalchiel, Denebalthehil, Denebhachil, Dennebbacali, Dnebachis, Dnebathil, Dhneben alchail (14).

In der Physica der Heiligen Hildegard von Bingen (1098—1171) figuriert das Zinnkraut unter der Benennung « katzenzagel » unter den zu jener Zeit bekannten und in Gebrauch befindlichen Heilpflanzen (15).

Die Verfasser der Kräuterbücher des 15. und 16. Jahrhunderts widmen den damals bekannten Equisetum-Arten jeweils ausführliche Beschreibungen, die weitgehend übereinstimmen und häufig einfach von früheren abgeschrieben sind.

Der Hortus sanitatis (1488) (16) führt die Pflanze unter der Bezeichnung «rosszagel» und charakterisiert sie nach dem Vorbilde Galens als kalt im ersten Grad und trocken im andern Grad. Sodann heisst es : « wölicher fast blutet auss der nasen/ der trinck den safft « dieses krautes/ er stillet es zu handt.»

Leonhard Fuchs (17) (1543) kennt bereits vier verschiedene Arten des « Schaffthew » (= Schaftheu), von denen er zwei in sehr guten Abbildungen darstellt. Als Standorte werden für die ersten drei Arten sumpfige, finstere Orte, für die vierte sandige Wiesen angegeben. Aus dem Abschnitt : « krafft und wirckung » entnehmen wir neben schon Bekanntem : « heylet die roten ruhr/ treibt den harn.»

Aehnlich lautet, was Hieronymus Bock in seinem in Strassburg im Jahre 1565 erschienenen «Kreuterbuch» schreibt : « das gross schafftthew mit seinen dünnen grasshörlin dient wol zur artzney/ umb seiner mercklichen tugent und heylung willen/ . . . es ist einer zusammenziehenden/ druckenen eygenschafft ». Innerlich angewendet ist « schaffthew ein köstlich bewerte blutstillung/ das kraut zerstossen/ den safft gewunnen vnd getruncken/ stillet den blutfluss/ frawen vnd

mannen/ nemlich denen so blut spewen (= Blut speien) oder harne». Aeusserlich verwendet man es gegen schlecht heilende Wunden : « hefftet vnd heylet dieselbige in wenig tagen/ sagt Galenus; est enim medicamentum generosum ».

Adam Lonicerus (18) (1582) lobt neben der Pflanze selber auch das aus ihr destillierte Wasser : « das katzenzagelwasser morgens und abends jedes mahl auff 2 loth getruncken/ ist zum blutspeyen ser erwünscht/ . . . heylet die versehrte blase ».

Auch Wirsung (19) führt Schachtelhalm unter den Haemostypticis : « der ander weg das blut zu stillen geschicht mit verstoffen- « den sachen, als schaffthew ».

Matthiolus (20) konstatiert, dass die heilsamen Eigenschaften allen Equisetum-Arten gemein seien : « vnd kommen dise geschlecht « alle vbereyn (= überein) in der krafft vnd wirckung ». Dazu erfahren wir noch, dass « leinene tüchlein in dem gebrannten wasser « genetzt/ milchwarm auffgelegt/ heylet das freyschum/ Erysipelas « genannt/ die rothe bletterlen/ wehret der hitz.» Im Uebrigen decken sich seine Angaben mit denen anderer Verfasser : « schaffthew ist « kalt vnd trocken im andern grad/ das distillierte schaffthewwasser « ist gut denen/ so blut speyen/ es heylet die versehrten därm/ « leber/ nieren vnd blasen/ stillet den unmässigen blutgang der wei- « ber/ ist dienlich in allen durchläufen vnd bauchflüssen/ morgens « vnd abends jedesmal vier oder fünf loth getruncken ».

Etwa hundert Jahre später beschrieb Tabernaemontanus (21) bereits 6 verschiedene Equisetumarten :

1) Schaftheu, bei den « Kräutlern » Hippuris aphylla, Hippuris sine foliis, Hippuris nuda, Equisetum nudum, Equisetum junceum, Schaftheu ohne Blätter geheissen. Es wächst an Wassergräben und finstern Sümpfen.

2) Art soll identisch sein mit der Hippuris des Dioskurides, heisst auch noch Cauda equina, cauda caballina, Equi cauda, colus columbina, asperella, Equiseta, arcontilla, herba caballina, cumicella und bei den Botanikern Equisetum palustre longioribus setis, Equisetum maius, Hippuris maior.

3) Species soll die Hippuris hetera des Dioskurides sein, genannt Hippuris arvensis, Equisetum arvense maius, die auf sandigen Wiesen und Aeckern wächst.

Die 4. Art ist der sogenannte «Wasserpferdsschwantz », Equisetum palustre maius, Equisetum pratense longissimis setis, vorkommend in Gräben und Weihern.

Die 5., das kleine Ackerschaftheu, Equisetum minus arvense, könnte unser Equisetum arvense L. sein, während die 6. das « waldschafftenheu », Equisetum silvaticum, Equisetum tenuissimis setis,

das in dunklen Wäldern wächst, offenbar unserm Equisetum silvaticum L. entspricht.

Alle sechs Arten empfiehlt Tabernaemontanus gegen Blutspeien, Lungenkrankheiten, Asthma, rote Ruhr, Harnverhaltung, Wassersucht, Fistel, äusserlich gegen Nasenbluten in Pulverform, sowie das destillierte Schaftheuwasser, das am besten Ende Mai oder im Brachmonat dargestellt werden soll.

Johann Schröder (22) gibt von allen Arten dem Wiesenschachtelhalm den Vorzug : « . . . und ob gleich alle den kräfften nach gleich « seyen/ so wird doch dieses/ das auf den Wisen wächset/ meistens « gebraucht ».

Neben der medizinischen Anwendung erfahren wir durch C. Bauhin, dass nach einer Angabe in Petronius (23) die Römer die unterirdischen Teile der Pflanze als Nahrungsmittel benützten, « sed usus periculosus est ». Ob es sich hier tatsächlich um Equisetum handelt oder ob möglicherweise eine Verwechslung mit Asparagus vorliegt, wie Duval-Jouve vermutete, vermochten wir nicht zu unterscheiden.

Olivier de Serres schätzte Equisetum besonders als Diureticum : « . . . provoque l'urine » (24), während Hermann Pfingsten (25) es in seinem Dispensatorium zwar anführte, sich über die Wirksamkeit jedoch nur zurückhaltend äusserte.

Mit dem ausgehenden Mittelalter und dem Beginn der Neuzeit geriet das während langer Zeit so hoch gepriesene Zinnkraut immer mehr in Vergessenheit. In der Pharmacopoea generalis von D. Reinbold Spielmann (26) heisst es bei Equisetum : « Viribus adstringendi « et urinam pellendi praedita olim credebatur », woraus hervorgeht, dass der Gebrauch des Schachtelhalms damals bereits zum Teil der Vergessenheit angehörte. Auch die Pharmacopoea Helvetica von 1771 drückt sich hinsichtlich der Wirksamkeit der Droge sehr negativ aus : « Vires ipsi attribuuntur adstringentes, sed planta aquosa, parum « acris, vires medicas vix ullas promittit ». Aus der Strassburger Apotheker-Taxe von 1722 (27) ist zu entnehmen, dass zu dieser Zeit eine Handvoll des getrockneten Krautes 2 Pfennige kostete.

J. A. Murray (28), in seinem Apparatus medicaminum von 1790, fasste die Urteile seiner Zeitgenossen über unsere Droge folgendermassen zusammen : « Profuit Equisetum aqua decoctum ac calide « extrinsecus pubis regioni impositum, eiusque fomentum in connubio « decocti pro potu (Riedlinus in Heuch. oper. p. 253). Cum quibus « haud facile comparari potest aliorum laus in mictu cruento sedanda « (Comm. nor. 1733, p. 286). In nephretide calculoso decoctum her- « bae Equiseti ex cerevisia alba adjecto butyro et melle tamquam do- « mesticum, sed non spernendum remedium proponitur. Dum dis- « suadet in calculoso Hoyerus (acta nat. curios. cent. 1. 2. p. 127) « ex casu unico Equisetum non de eo solo, sed combinato cum baccis « Juniperi in pulvere loquitur. Dissensus hi tanto nocentiores esse

« possent, nisi in hodierna praxi medica rarissimum esset Equiseti no-« men.» Wie aus diesem Passus hervorgeht, waren also schon damals die Ansichten über den medizinischen Wert der Droge nicht mehr einheitlich und die Anwendung als Heilmittel dementsprechend nur noch eine sehr geringe. Es ist deshalb leicht verständlich, dass das Zinnkraut in der Schulmedizin immer mehr der Vergessenheit anheimfiel und als gelegentlich gebrauchtes Hausmittel ein unansehnliches Dasein fristete. Wohl stellte der Wiener Arzt Lenhossek (29) im Jahrer 1826 von neuem Versuche damit an und bestätigte auf Grund der damit erhaltenen Resultate die diuretischen Eigenschaften. Er kam zum Schlusse, dass alle Equisetaceen wirksam seien, jedoch in verschiedenem Masse. Er zog die getrocknete Pflanze der frischen vor und bereitete daraus ein Dekokt in der Stärke von 1—12 g Droge auf 500 gr Wasser.

Die günstigen Befunde Lenhossek's vermochten jedoch ebenso wenig wie die Empfehlung Fr. Hoffmann's (30), des Leibarztes Friedrichs II., der Schachtelhalmtee als unübertroffenes harntreibendes Mittel pries, die Pflanze wieder in den Arzneischatz der Aerzte einzuführen, so dass Duval-Jouve (l. c. p. 264) in seiner Arbeit über die französischen Equiseten sagt : « La médecine ne les emploie donc plus; elles sont exclues des pharmacies et c'est à peine si en Alsace et en Provence elles sont quelquefois, sur leur vieille réputation, demandée aux herboristes de ces contrés.» Dementsprechend widmet auch Dorvault dem Zinnkraut unter dem Stichwort «Prêle» ganze drei Worte : « Prêle : estimée diurétique, inusité (1867).

Das Zinnkraut teilte so das Schicksal vieler pflanzlicher Heilmittel, die nach einer Epoche grosser Wertschätzung allmählich ausser Gebrauch kamen, von andern verdrängt wurden und schliesslich nur als sog. Volksmittel eine bescheidene Bedeutung haben. Doch gerade am Beispiel des Equisetum arvense sehen wir, dass eine während längerer Zeit unbeachtete Heilpflanze auch wieder zu wissenschaftlicher Geltung kommen kann, nachdem die Untersuchung ihrer Inhaltsbestandteile eine Erklärung der früheren Beobachtungen verschaffte.

Nachfolgend sei noch eine Zusammenstellung mitgeteilt, die die Pharmacopoeen und Dispensatorien, in denen Equisetum-Arten als offizinell aufgeführt waren oder sind, enthält :

1) Equisetum arvense = Herba Equiseti minoris :

Pharmacopoea helvetica 1771.
Pharmacopoea danica 1772.
Dispensatorium pharmaceuticum Brunsvicense 1777.
Murray & Gmelin, Appar. medicaminum Göttingen 1776—96.
Spielmann, Pharmacopoea generalis, Argentorati 1783.
Pharmacopoea wirttembergica 1798.

Pharmacopoea hispanica 2 1798.
Pharmacopoea hispanica 3 1803.
Pharmacopoea hispanica 4 1817.
Pharmacopoea gallica 1 1818.
Pharmacopoea saxonica 1820.
Pharmacopoea taurinensis 1833.
Pharmacopoea universalis Weimar 1838.
Pharmacopoea wirttembergica 1847.
Gray, Suppl. to the Pharmac. London 1831.
Pharmacopoea austriaca 5 1855.
Pharmacopoea serbica 1 1880.
Pharmacopoea mexicana 2 1884.
Pharmacopoea austriaca 8 1906.
Pharmacopoea hungarica 1909.
Pharmacopoea helvetica 5 1931.

2) Equisetum hiemale = Herba Equiseti maioris s. mechanici.

Bergius, Materia medica Stockholm 1782.
Pharmacopoea gallica 1 1818.
Gray, Suppl. to the Pharmac. London 1831.
Pharmacopoea gallica 3 1866.

3. Equisetum palustre.

Pharmacopoea gallica 1 1818.
Gray, Suppl. to the Pharmac. London 1831.

4) Equisetum fluviatile.

Pharmacopoea gallica 1 1818.

5) Equisetum giganteum.

Pharmacopoea mexicana 3 1896.
Pharmacopoea mexicana 4 1904.

Der Schachtelhalm ist jedoch nicht nur als Heilmittel von Interesse. In der Landwirtschaft galt er schon in frühesten Zeiten als ein im Weidegras höchst ungern gesehener Gast, der für das Vieh als sehr schädlich galt. Wir haben weiter oben bereits auf die erste diesbezügliche Notiz bei Plinius aufmerksam gemacht : « in pratis vituperata nobis », womit er wahrscheinlich eine Erfahrungstatsache der damaligen Viehzüchter wiedergab, die beobachtet hatten, dass der Genuss des Schachtelhalms für das weidende Vieh nicht zuträglich war. Dieselbe Klage finden wir wieder bei A. von Haller (31), der präzisere Aussagen macht :

« Hoc equisetum (d. i. Equisetum palustre) paulo minus quam 1676 (Eq. arvense) tamen et ipsum pecori nocet et dentium facit in bobus et vaccis vaccillationem tum diarrhoeam . . . quare magnis

pecuniis nostri arcanum redimerent, quo prata infaustissima herbarum liberarent . . . Equis non nocet, neque ovibus et rangiferis.»

Wir können nach dieser bewegten Klage des Landwirtes Haller begreifen, dass er auch als Arzt von den Schachtelhalmen nicht viel hielt (cf. Lohmann 32). Die Angabe Haller's findet sich auch in der Pharmacopoea helvetica von 1771, während im Gegensatz dazu Linné (33) das Zinnkraut als ein sehr gutes Futter bezeichnet : «Equisetum vaccis utilissimum foenum.»

Der schon zitierte Murray, der alles, was zu seiner Zeit über die Wirkung der Schachtelhalme bekannt war, gesammelt hat, führt auch über diesen Punkt das Urteil eines Gelehrten und zwar des Botanikers Gottsched an : « Similia de Equiseto hiemali narrantur, vaccae praeterea inde jacturam dentium pati.» Die zum Teil einander widersprechenden Befunde über die Schädlichkeit der verschiedenen Arten für das Vieh veranlassten eine Reihe von Forschern, sich näher mit diesem Problem zu befassen. Cornelius Nozemann (34) glaubte, die Giftigkeit der Pflanze wechsle mit dem Standort und sei umso grösser, je feuchter der Boden sei.

Im selben Jahre 1783 erklärte jedoch Switser (35) Equisetum palustre und limosum, die ja gerade an feuchten, sumpfigen Stellen wachsen, für durchaus unschädlich. Auch in Deutschland nahm man sich der Sache an und G. F. W. Meyer (36) erkannte im Duwock (= Equisetum palustre) auf Grund seiner Beobachtungen den Hauptschädling, den das Vieh nur ungern fresse, worin er mit Paltard (37) übereinstimmt, der sein Urteil dahin zusammenfasste : « Mêlée aux foins et aux fourrages, la prêle des marais exerce une action si nuisible sur les animaux et principalement sur ceux de l'espèce bovine, qu'on peut la considérer comme un vrai poison pour eux.»

Zu der Unsicherheit, welche Art schädlich sei, kam noch die Schwierigkeit, dass die verschiedenen Tiere ganz ungleich reagierten. Bischoff (38) bemerkt deshalb : « Ueber diesen Punkt bestehen die widersprechendsten Ansichten.» Wir werden im Chemischen Teile dieser Arbeit noch eingehender auf diesen Fragenkomplex zurückkommen und sehen, was die bisherigen chemischen Untersuchungen hierüber ergeben haben. Heute steht auf jeden Fall fest, nachdem Lohmann (l. c.) genaue Fütterungsversuche angestellt hat, dass nur Equisetum palustre und in etwas vermindertem Masse auch Equisetum silvaticum für die Tiere giftig sind, die deshalb auch von vielen gemieden werden.

Schliesslich müssen wir noch der früher allgemein üblichen, heute jedoch höchstens noch in ländlichen Gegenden bekannten Verwendung der Schachtelhalme, insbesondere des Winterschachtelhalms, zum Reinigen von Kupfer- und Zinngeschirr, zum Glätten von Holz und zum Polieren gedrechselter Gegenstände gedenken. Der Reichtum der Pflanze an Kieselsäure, dem sie ihre rauhe Beschaffen-

heit und Härte verdankt, machte sie dazu sehr geeignet, zumal in Zeiten, wo es noch kein Schmirgelpapier gab und überall Zinngeschirr gebraucht wurde. Wiesner (39) hat vergleichende Untersuchungen über die Härte vegetabilischer Gewebe angestellt und gefunden, dass die Oberhaut von Equisetum litorale die Härte des Kalzites hat, die von Equisetum arvense, palustre und limosum die Härte des Kupfervitriols und dass Equisetum hiemale und Telmateja so hart wie Flussspat sind. Diese ausserordentliche Härte ist auch die Ursache, dass das Zinnkraut dem Bauern beim Mähen manchmal soviel Verdruss bereitet. Schon im Kräuterbuch des Hieronymus Bock heisst es vom kleinen Schaftheu : « Hie haben wir das schädliche wisengras/ wel- « ches den medern in irer arbeyt ein verhinderung ist/ in dem/ daz « auf solchem rauhem gewächs die sense vberfahren nit wol abhawen « mögen als ander gräser.» Es ist deshalb begreiflich, dass man sich die Härte der Pflanze zu technischen Zwecken zu Nutze machte, was ja auch in vielen volkstümlichen Benennungen, wie Zinnkraut, Scheuerkraut, Polierheu u. a. zum Ausdruck kommt. Zum ersten Male fanden wir diese Verwendung bei C. Bauhin erwähnt : « A mu- « lieribus expetitur, ad ustensilia culinaria extergenda, vasa praeser- « tim stannea et omnis generis supellectilia, quo re non temere as- « prella dicitur.»

Aehnlich lautet, was Hieronymus Bock darüber berichtet : « das « best schaffthew dieser zweyen ist/ das nicht bald zerbricht/ ganz « zähe und rauch bleybt/ darumb es ein Werckzeug der dräher ist/ « damit sie das geschirr polieren und glatt mache/ die schüsselmägd « wöllen sein auch nit empären in den kuchen das geschirr damit zu « seubern/» Und bei A. Lonicerus heisst es : « sie seyn alle in der « kuchen wol bekandt/ und gebräuchlich/ das kuchengeschirr und « kanten (= Kannen) damit sauber und schön zu machen.»

Schliesslich sei noch Matthiolus zitiert, der im Jahre 1678 neben der medizinischen Verwendung auch dieses Anwendungsgebiet erwähnt : « auch brauchen ihn die mägde/ die kuchengeschirr damit zu « reiben/ und schön zu halten/ sonderlich was von Zinn gegossen ist/ « wird daher nicht unbillich Kantenkraut geheissen.»

Linné (40) sagt bei Equisetum hiemale, das ja besonders reich an Kieselsäure ist : « Fabri hoc ipso pectines, manubria scipiones metalla laevigant et expolliunt.»

Begreiflicherweise war der Bedarf ein sehr grosser und wir erfahren z. B. durch Neumann (41), dass England zu Beginn des letzten Jahrhunderts jährlich ungeheure Mengen Zinnkraut als Scheuermittel aus Holland unter der Bezeichnung « dutch rush » importierte.

Im Süden Frankreichs und im Elsass sammelte man Equisetum ramosissimum und hiemale und verfertigte daraus die sogenannten Schaftheukränze (fretadour, escureta) zum Reinigen des Zinnge-

schirrs, die einen einträglichen Handelsartikel bildeten. Dieser Art der Verwendung hat es das Zinnkraut zu verdanken, dass es in Zeiten, wo es medizinisch kaum mehr gebraucht wurde, nicht ganz in Vergessenheit geriet. Vaucher (42) sagt bei Besprechung der Eigenschaften der Schachtelhalme : « On dit, mais sans l'assurer, que les prêles ne sont pas inutiles à la médecine, quoiqu'il en soit, elles ne servent, au moins jusqu'à présent, qu'aux ouvriers en bois et en métal.»

Erst die Erfindung des Schmirgelpapiers einerseits und das Aufkommen des Porzellan- und Steingutgeschirrs andererseits verdrängten das Zinnkraut aus Küche und Werkstatt.

LITERATUR.

1) Mérat und Lens, Dictionnaire univ. de matière médicale, Paris 1829 — 34, III, 128.
2) Tschirch, A., Handbuch der Pharmakognosie, Bd. I, 2. Hälfte, p. 516.
3) Dioskurides, Materia medica, lib. IV, cap. 44/45, Ed. 1529.
4) Kosteletzky, Allg. medizinisch-pharmazeutische Flora, Bd. I, Prag 1831, p. 46.
5) Sprengel, Med. graec. op. vol. XXV u. XXVI 1830, p. 593.
6) Plinius C., Historia naturalis, lib. 26, cap. 13.
7) Bauhin, J., Historia plantarum universalis, tom. III, p. 723, 1651.
8) Democritos, Geopon. lib. XX, II, 6.
9) Pseudoapuleius, Codex medic., Ausg. v. Howald und Sigerist, Leipzig 1927, 39.
10) Linné, C., Genera plantarum 1737.
11) Duval-Jouve, J., Histoire naturelle des Equisetum de France, Paris 1864.
12) Galenus, De simpl. medic. facult., lib. IV, Cap. 101.
13) Ibn Baithar, Heil- und Nahrungsmittel, übers. aus dem Arab. von J. Sontheimer 1840, p. 80.
14) Tabernaemontanus, D. J. Th., Neu vollkommen Kräuterbuch 1687, p. 568.
15) Fischer, H., Mittelalterliche Pflanzenkunde 1929, p. 190.
16) Hortus sanitatis, Augsburg 1488.
17) Fuchs, Leonhard, New Kreuterbuch, Basel 1543, cap. 121.
18) Lonicerus, A., Kräuterbuch, Frankfurt 1582 p. 391.
19) Wirsung, Chr., Ein new Artzneybuch, 1588.
20) Matthiolus, P. A., Kreutterbuch, Frankfurt 1590, p. 358.
21) Tabernaemontanus, vide 14.
22) Schröder, J., Artzneyschatz, 2. Ausg. Frankfurt 1709, p. 972.
23) Petronius, De vict. Roman. lib. 3, cap. 3.
24) Serres, de, Olivier, Théatre d'agric., Genf 1651.
25) Pfingsten, J. H., Deutsches Dispensatorium, Frankfurt 1783, p. 151.
26) Spielmann, R., Pharmac. generalis, Argentorati 1783, p. 102.

27) Register und Tax aller Artzneyen, welche sich in den Apotheken zu Strassburg befinden und befinden sollen, 1722.

28) Murray, J. A., Apparatus medic. V, 1790, p. 484.

29) Lenhossek, Dr. Beobachtungen und Abhandlungen prakt. Aerzte, Wien 1826.

30) Hovorka und Kronfeld, Vergleichende Volksmedizin, Bd. I, 1908, p. 375.

31) von Haller, A., Historia stirp. indigen. Helvetiae III, Bern 1768, p. 385.

32) Lohmann, J., Ueber die Giftigkeit der deutschen Schachtelhalmarten 1904, Arbeiten der Landw. Gesellsch. H. 100.

33) Linné, C., Flora oeconomica, in Amoen. Acad., p. 385.

34) Nozeman, C., Verhandeling over het heermoes 1783.

35) Switser, Verhandelingen uitgeven door de Maatschapij ter Bevordering van den Landbouw 1783.

36) Meyer, G. F. W., Anleitung zur Unterdrückung und Verminderung des Duwocks, Weimar 1832.

37) Paltard, M. E., La France agricole No. du 26/1/1860, p. 56.

38) Bischoff, G. W., Die kryptogamischen Gewächse 1828, p. 50.

39) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs I, Fussnote p. 20.

40) Linné, vide 33).

41) Newmann, M. E., A history of British ferns and allied plants, 2 nd ed. London 1844.

42) Vaucher, J. P., Monographie des Prêles 1822, p. 336.

II. ETYMOLOGISCHES.

Sowohl die wissenschaftlich-botanischen wie die im Volke heute und früher gebräuchlichen Namen unserer Droge in den verschiedenen Ländern lassen sich fast ausnahmslos auf einige wenige Bezeichnungen zurückführen, deren Tertium comparationis das Aussehen, die Verwendung oder die Eigenschaften der Pflanze bilden. So kehrt der Vergleich mit dem Schweif des Pferdes, der Katze oder anderer Tiere, der allerdings nur bei den reichverzweigten, feinästigen Arten gerechtfertigt ist, immer wieder. Zu dieser Gruppe von Namen gehören der alte griechische Ἵππουρις, abgeleitet von ἵππος = Pferd und οὐρά = Schwanz, der lateinische Equisetum, von equus = Pferd und seta = Schwanz, ferner die spätlateinischen cauda equina, cauda vulpis, cauda caballina, denen man in den mittelalterlichen Kräuterbüchern da und dort begegnet. Im Althochdeutschen hiess die Pflanze kazzinzagel (43), katzenzagil (43), kazzunzagel (43), pherdeszail (43) (zagel = Schwanz). Leonhard Fuchs (l. c.) bemerkt hierüber : seine namen hat es fast alle daher/ das mit seinem har oder langen grasblettelin/ einem rossschwantz gleich ist», was die Bezeichnungen pferdsschwantz (44), rosswadel (44), katzenwadel (44), rosszagel (45) und andere beweisen, von denen einige wie Katzenwadel, Katzenwedel auch heute noch dem Volke in unserer Gegend durchaus geläufig sind.

In der Innerschweiz findet man daneben noch die Benennungen Katzenstiel (46) (Luzern, Bern), in St. Gallen Chatzeschwanz (43), im Allgäu Katzwedel (43), in Oesterreich Katzenschwoaf (47), in Siebenbürgen Katzenzügel (43), in der Altmark Kattenswans (47). Die Pommern kennen den Kattstart (43) (start, stert = Schwanz), die Ostpreussen den Fuchszagel (47), die Hannoveraner den Rattenschwanz (47), was dem in der französischen Schweiz üblichen queue des rats (46) entspricht.

Die analogen Bezeichnungen der holländischen Sprache lauten : kattestart (48), kattestaart (48), kattensteert (48), kattesteert (48), paardestaart (48) (= Pferdeschwanz), peerdesteert (48), kattestirt (48), kattesteirt (48), kattekruid (48), Kattesteet (48), rattesteerten (48), rottestirt (48), vosschesteert (48) (vos = Fuchs), vossestart (48), von welchen die meisten auch für den flämisch sprechenden Teil Belgiens gelten.

Die Engländer nennen die Pflanze : cat-rushes (48), cat's tail (48), horse-tail (44), mare's tail (48), horsepipe (48).

Aus Dänemark waren die Namen studeknä (44) und hestehale (49) zu erfahren.

Auch die romanischen Sprachen folgen dieser Bezeichnungsweise, wie die französischen Ausdrücke queue de cheval (49), queue des rats, queue de renard (48) beweisen. In der Provence, die sehr reich an Equisetaceen ist, nennt sie der Bauer caousaouda, cousaodo, coussauda, cassauda (11, p. 260), worin nach Duval-Jouve ebenfalls der Stamm queue und seta steckt. Der Waadtländer Dialekt kennt das Wort cana a tzao (46), wofür man im romanisch sprechenden Teile Graubündens cua d'giat (47) sagt. Im Tessin heisst speziell Equisetum fluviatile coda cavallina oder ippopuri de di fiume (47), während sonst allgemein die Italiener die Equisetumarten neben equiseto als coda di cavallo (49) oder coda di mula (11) bezeichnen. Aus dem Spanischen seien noch cola de cavallo und rabo de mula und aus dem Portugiesischen cavallinha angeführt, womit wir diese Sammlung beschliessen wolien.

Eine zweite Gruppe von Namen nimmt Bezug auf die Härte und Rauhheit der Pflanze, die eine Folge des grossen Kieselsäuregehaltes sind. In erster Linie wäre da der Name Asprella (asper = rauh) zu nennen, den man bei verschiedenen ältern Autoren als synonym mit Equisetum verwendet findet, z. B. bei Tragus (50) : « Equisetum, aliis asprella dicitur », bei Cesalpino (51) : « Equiseti genera, quam vulgo asprellam vocant ». Die Bestätigung für die etymologische Ableitung von asper = rauh findet man bei Fuchs (52): « Unum equiseti genus longius quod nonnulli nostrae aetatis herbarii ab asperitate quam obtinet asprellam vocant. » Daraus wurde im Französischen asperelle, aspresle, presle, und schliesslich prêle, eine Bezeichnung, die heute in den meisten Gegenden Frankreichs gebräuchlich ist. Daneben findet man noch die Dialektformen : apprelle (46), aprêle (48), aprelle (48), prelle (48), asperele (48).

Im Tessin und in Oberitalien nennt das Volk den Flusschachtelhalm vielfach asperello oder rasperella.

Analog bezeichnete im Mittelalter der niederdeutsche Landmann das Kraut auf seiner Wiese, das ihm beim Mähen seine Sense zu Schanden machte, hartinheuui (= hartes Heu). Wie allgemein diese Plage für die Bauern einst war, geht aus einem Vergleich in Rabelais' Pantagruel hervor, wo es heisst : « Pantagruélion est plus « abhorré et haï des Larrons, plus leur est contraire, que la presle « aux fauscheurs, que . . . etc.»

Dass die ausserordentliche Härte des Schachtelhalmkrautes, die es dem Landwirt so verhasst machte, gerade der Grund seiner ausgedehnten Verwendung durch die Tischler und Drechsler zum Polieren von Holzgegenständen und im Haushalt zum Blankputzen des Zinngeschirrs war, haben wir im historischen Teile gesehen (pag. 12). Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass eine grosse Zahl von Namen

ihren Ursprung diesem Anwendungsgebiet verdanken, wie die deutschen : Kannenkraut (52), Ackerkanne (48), Fegkraut (48), Kandelwisch (43), Scheuergras (48), Zinnkraut (46), Zinnheu (52), Polierheu, Polierstroh, Pfannebutzer (47) (Thurgau), Kannelgras (47) (Nordböhmen), Zinngras (47) (Bayern), Riebel (47) (Thurgau), Reibisch (43) (Riesengebirge), Reibwisch (48), Handwerkskraut (43) (Elsass);

die niederländischen : kannenkruid (48), roebol (48);

die englischen : scouring rush (48), srub grass (48), shave grass (48);

die französischen : prêle des tourneurs, verrine.

Der schaftartige Bau der hohlen Stengel mit dem regelmässig abwechselnden Internodien und Knoten kommt in folgenden Namen zum Ausdruck :

althochdeutsch : scaften (43), scafthouwe (43), schaftenhowe (43), schaffthew (43), scafthon (43), scaprich (43);

neu : Schafthalm, Schachtelhalm, Schaftheu (46), Schachthalm (52), Schafheu (46), Schaftelen (46) (Luzern, Bern), Schachtelheu (48) (Memmingen), Schaffrisch (43) (Pommern), Schafstroh (43) (Bern), Schäfzenheu (48), Hollpiepen (47) (Friesland), Pipenstal (48) (Mecklenburg);

niederländisch : Schaafstroo (48), holpijlk (48).

Zum Schlusse seien noch einige Namen angeführt, die in den drei genannten Gruppen nicht untergebracht werden konnten :

deutsch : Seegras (48), taubenkropf (48), Lidrüske (43), Preibusch (43) (Leipzig), Rugen (43) (Mecklenburg), Taubenkunkel (43), Gänsekraut (48);

englisch : old-man's beard (48), watergrass (48), tadbroom (48);

niederländisch : doodkerse (48), heerenmoes (48), kouwedea (48), malgûd (48), naaldekoker (48), St. Pitershout (48).

Die für das Weidevieh giftige Art Equisetum palustre heisst in Norddeutschland Dubock, Duwock, Duwenwocken, während sie im Gebiet der untern Weser Koodood (= Kuhtod) heisst. Im Weichseldelta nennt man allgemein die schädlichen Arten Heermuss und die harmlosen Kuhmuss.

LITERATUR.

43) Pritzel und Jessen, Die deutschen Volksnamen der Pflanzen, 1882, p. 140.

44) Matthiolus, Neu vollkommenes Kräuterbuch, herausgeg. von B. Verzascha, Basel 1678, p. 607.

45) Hortus sanitatis, Mainz 1491.

46) C. J. Durheim, Schweiz. Pflanzen-Idiotikon, Basel 1856.

47) G. Hegi, Illustrierte Flora v. Mitteleuropa, Bd. I, p. 53.

48) H. L. Gerth van Wijk, A Dictionary of Plantnames, Haag 1911.

49) Pharmacopoea universalis, Bd. I, Weimar 1838.

50) Tragus, De stirp. 1552, p. 692.

51) Cesalpino, De plant. liber XVI, cap. 15, 1582.

52) Th. W. Chr. Martius, Grundriss der Pharmakognosie des Pflanzenreichs, Erlangen 1832, p. 182.

III. BOTANISCHES UND PHARMAKOBOTANISCHES.

Die Familie der Equisetaceen weist heute nur noch die einzige Gattung Equisetum auf, die in Europa mit 11 Arten vertreten ist (53), von denen 9 in der Schweiz vorkommen (54), nämlich : Equisetum silvaticum, — pratense, — maximum, — arvense, — palustre, — heleocharis, — ramosissimum, — variegatum, —hiemale. Equisetum trachyodon wächst nur an einzelnen Stellen in Deutschland, Schottland und Irland, während sich Equisetum scirpoides vornehmlich in Nordeuropa, Sibirien und im nördlichen Amerika findet

Schon in den Kräuterbüchern von Leonhard Fuchs (17) und Hieronymus Bock (55), sowie auch bei Adam Lonicer (18) werden bereits vier verschiedene Arten aufgezählt. Dabei wird ein Unterschied gemacht zwischen Schaftheu einerseits und Katzenschwanz oder Pferdeschwanz andererseits. Den ersten Namen führen die kahlen, unverzweigten Arten, während mit den beiden andern die reichverzweigten, ästigen Species (z. B. Waldschachtelhalm), die diese auch allein rechtfertigen, belegt werden.

Dass man sie wirklich nur als zwei verschiedene Arten derselben Gattung betrachtete, bestätigt Wirsung (56), indem er ausdrücklich sagt : « katzenschwantz und schaffthew seind einer art.»

C. Bauhin (57) zählt aus der Umgebung Basels fünf Species auf, von denen jedoch schon Duval-Jouve (l. c.) die letzte, genannt Equisetum foetidum sub aqua repens, als eine Verwechslung mit Ceratophyllum ansprach.

Die Equisetaceen werden heute zwischen die Filicinae und die Lycopodinae gestellt und sind als die Nachkommen der Calamarien aus der Steinkohlenzeit zu betrachten (53). Die Ermittlung der systematischen Stellung der Schachtelhalme bildete bis über die Mitte des letzten Jahrhunderts hinaus eine oft zur Diskussion gestellte Frage, deren jeweilige Lösung wiederholt angefochten wurde. Duval-Jouve (11) schreibt noch im Jahre 1864 : « Les Equisetum ont été très-an-« ciennement connus . . ., mais ce n'est que dans des temps relative-« ment très récents qu'on s'est occupé sérieusement de la plase à leur « assigner dans l'ensemble des végétaux.»

Bei Tournefort (58) finden wir sie noch neben Hopfen und Bingelkraut, während sie Dillenius (59) schon mit den Farnen in Beziehung

brachte. C. Linné verwies sie sodann in seinem Systema vegetabilium in die grosse Gruppe des Cryptogamia (24. Klasse) und reduzierte die inzwischen auf 10 Arten angewachsene Gattung auf deren sechs, die er auf Grund der von ihm eingeführten binären Nomenklatur als Equisetum silvaticum, — arvense, — palustre, — fluviatile, — limosum und — hiemale bezeichnete, womit er den alten, komplizierten und unklaren Namen, wie : Equisetum magnum palustre longioribus setis, Equisetum foliis nudum ramosum, Equisetum palustre minus polystachion, Equisetum nudum minus variegatum basileense etc., wie sie noch bei Zwinger (60) zu finden sind, ein Ende machte. Von den 6 Arten Linné's hat sich später Eq. fluviatile als eine Varietät von Eq. limosum (= Eq. heleocharis) erwiesen.

Die ausführlichen Arbeiten über die Morphologie und Anatomie, sowie über die Fortpflanzungsweise der Equisetaceen von J. P. Vaucher (61), G. W. Bischoff (62), J. Milde (63) und J. Duval-Jouve (11) lieferten dann die materiellen Grundlagen zur endgültigen Einordnung der Schachtelhalme in das natürliche Pflanzensystem.

Die Schachtelhalme treiben aus einem unterirdischen Rhizom zahlreiche, aufrechte Sprosse von einjähriger Dauer, deren auffälligstes Merkmal die mangelhafte Blattbildung ist. Als Folge davon führen die Sprosse selber das zur Assimilationstätigkeit notwendige chlorophyllhaltige Gewebe. Die Sprosse sind hohl, vielgliedrig, die einzelnen Glieder an den Knoten durch ein Diaphragma getrennt. Die dünnen Seitenzweige entspringen in regelmässigen Abständen quirlfömig, indem sie die auf ein Minimum reduzierten Blätter, die den Grund des Internodiums als Scheide umfassen, durchbrechen. Die Sporangienstände befinden sich in Form einer Aehre an der Spitze entweder der gewöhnlichen, grünen (Eq. palustre, — heleocharis, — ramosissimum, — variegatum) oder besonderer, chlorophyllfreier Sprosse (Eq. arvense, — silvaticum, — pratense, — maximum), die nach der Entleerung der Sporen absterben oder sich in gewöhnliche, grüne umwandeln. Aus den gleichartigen Sporen entwickeln sich diöcische Prothallien.

Engler-Prantl unterscheidet zwei Sektionen innerhalb der Equiseten : 1) Euequisetum, zu der alle Equisetum-Arten gehören, die in ihrer Verbreitung sich auf die gemässigten Zonen beschränken, und 2) die Sektion Hippochaete, mit 8 Arten, die fast ausschliesslich in den tropischen Ländern wachsen.

Für die Erkennung der verschiedenen Species sind Form, Grösse und Zahl der Scheidenzähne von Bedeutung, ferner ob die fertilen Sprosse gleichgestaltet sind wie die sterilen oder verschieden. Auf die Beziehung zwischen der Länge des ersten Internodiums der Nebenäste zur Länge der zugehörigen Stengelscheide als Unterscheidungsmerkmal hat erstmals Duval-Jouve hingewiesen. Milde zog zur Differenzierung noch Form und Anordnung der Spaltöffnungen bei und

schuf die zwei Hauptgruppen der Phaneropora und der Cryptopora. Bei erstern liegen die Stomata im Niveau der Epidermis, bei letztern tief unter dem Niveau der benachbarten Epidermiszellen.

Die früher in verschiedenen Arzneibüchern offizinelle Herba Equiseti minoris (cf. pag. 14) stammte von mehreren Schachtelhalmarten, insbesondere von Eq. arvense, palustre und variegatum. Daneben wurde noch eine Herba Equiseti maioris s. mechanici geführt, umfassend Equisetum hiemale und maximum, die vornehmlich technische Verwendung fand, jedoch auch heute noch medizinisch gebraucht wird, da sie im Volke den Ruf grösserer Wirksamkeit geniesst.

Als Stammpflanze der für die Editio quinta der Pharmacopoea Helvetica vorgesehenen Herba Equiseti wird ausschliesslich Equisetum arvense L. angegeben, das von allen bei uns vorkommenden Arten die weiteste Verbreitung besitzt. Man findet den Ackerschachtelhalm in ganz Europa, im nördlichen Asien bis zum Himalaya, in Nordamerika, in Nordchina und Japan. Die südliche Grenze liegt etwa auf dem 35. Grade nördlicher Breite, d. h. etwa auf der Höhe von Madeira. Er wächst auf bebautem und unbebautem Gelände, an Waldrändern, auf Feldern, auf steinigen Aeckern, kurz fast auf jedem Boden und steigt bis in eine Höhe von etwa 2000 Metern.

Für die Droge kommen nur die sterilen Sprosse in Betracht, deren astloser Gipfelteil die obersten Aeste überragt. Die 5—12 mm langen Scheiden sind oberwärts meist abstehend, die dreieckig-lanzettlichen Scheidenzähne halb so lang wie die Scheidenröhre.

In der neuen Schweizerischen Pharmakopoe erfährt die Droge daselbst folgende textliche Darstellung :

Herba Equiseti, Schachtelhalm. Die getrockneten, grünen, sterilen Sprosse von Equisetum arvense L. (Equisetaceae).

Prüfung : Der bis 50 cm hohe, starre, spröde, hohle, grüne, durch Querwände gegliederte, die Nebenäste durch ein astloses Endstück beträchtlich überragende Hauptstengel trägt an den Knoten Stengelscheiden und reichgliedrige Wirtel von nicht oder nur sehr wenig verzweigten (Eq. silvaticum) Nebenästen, deren erstes Internodium meist länger ist als die zugehörige Stengelscheide (Eq. pratense). Der Hauptstengel besitzt 6—19, meist 9—13 parallel verlaufende, die Nebenäste meist vier stark leistenartig hervorgezogene, flügelartige Längsrippen. Die Scheiden der Hauptstengel besitzen ebensoviel Zähne wie der zugehörige Stengelteil Rippen, also meist 9—13 (20—40 bei Eq. maximum, 10—35, meist 20—30 bei Eq. hiemale). Die Zähne sind dreieckig-lanzettlich mit schmalem Hautrande versehen (Eq. palustre).

Schachtelhalm riecht und schmeckt schwach und knirscht gekaut zwischen den Zähnen.

Die Epidermis ist verkieselt und bleibt beim Veraschen in ihrer Struktur erhalten. In den Rippen des Hauptstengels liegen Gruppen

von Fasern und darunter chlorophyllführende Palisaden, in der Vallecula ein Faserstreifen und weiter nach innen eine grosse Valleculahöhle. Eine Endodermis umgibt den Kreis der in Zahl und Anordnung den Rippen entsprechenden Gefässbündel, die ausser engen Gefässen eine kleine Carinalhöhle führen. Die Epidermiszellen sind an den Enden kegelförmig ausgestülpt und besitzen stark verdickte, schwach wellig-verbogene Seitenwände. Die in zwei bis drei Reihen angeordneten Spaltöffnungen erhalten durch die strahlig gegen die Spalte hin gerichteten Leisten der den eingesenkten Schliesszellen übergelagerten Nebenzellen ein sehr eigenartiges Aussehen. Die Nebenäste führen keine Markhöhle und auch keine Valleculahöhlen, dagegen viele Palisaden in den Flügeln. In den Knoten liegen kurze Speichertracheiden mit Netzleistenverdickungen.

Das grüne Pulver ist besonders durch die sehr charakteristischen Spaltöffnungen gekennzeichnet, daneben treten Bruchstücke der Collenchymbündel und Gefässe mit breiten Spiralbändern hervor. Stärke ist selten, ebenso selten sind die Speichertracheiden.»

Soweit die Pharmakopoe. Wir ersehen aus diesen Prüfungsvorschriften, dass sie die übrigen einheimischen Arten ausdrücklich ausschliesst, die an der Zahl und Gestalt der Scheidenzähne, Anzahl der Längsrippen etc. erkannt werden können. Es ist also auf Grund der gegebenen charakteristischen Merkmale möglich, in ganzer oder auch geschnittener Ware Beimengungen von Eq. palustre oder — silvaticum, die unter Umständen schädlich sein können, zu erkennen. Schwieriger gestaltet sich schon die Untersuchung des Pulvers, die die genaue Kenntnis der anatomischen Verhältnisse voraussetzt.

Von W. Mitlacher (64) erschien seiner Zeit bei Anlass der Aufnahme von Herba Equiseti in die achte Ausgabe der österreichischen Pharmakopoe eine ausführliche pharmakognostische Studie, deren Ergebnisse hier kurz zusammengefasst seien :

Querschnitt : dieser zeigt ein regelmässiges Bild, hervorgerufen durch den Wechsel von Rippen und Furchen. Unter den Rippen (Carinae) liegt anschliessend an die Epidermis ein Bündel verdickter Fasern, auf das chlorophyllhaltiges Assimilationsgewebe folgt, das seitlich bis an die Epidermis der Rippenkante reicht. In ihm beobachtete Tunmann (65) « beim Behandeln mit Alkohol die Ausscheidung von Sphaerokristallen, die aus Phosphorsäure, gebunden an Calcium und an einen noch unbekannten Körper, wahrscheinlich organischer Natur, bestehen.» Die durch die Assimilationstätigkeit produzierte Stärke wird bisweilen (Eq. arvense, — maximum) in unterirdisch sich bildenden Knollen gespeichert.

Weiter nach innen folgt lockeres Parenchym ohne Chlorophyll bis an die Endodermis. Unter den Furchen (Valleculae) befindet sich direkt unter der Epidermis ebenfalls ein Belag von sklerenchymatisch

verdickten Zellen, die etwas weitlumiger sind, als die Fasern unter den Rippen. Im anschliessenden Parenchym liegt unter jeder Furche eine sog. Vallecularhöhle, die innen an die gemeinsame, alle Gefässbündel einhüllende Endodermis grenzt, in welcher Caspari'sche Punkte zu erkennen sind. Die Endodermis verläuft ebenfalls entsprechend den Rippen und Furchen wellig gebuchtet. Die kollateralen, auf dem Rippenradius liegenden Leitbündel besitzen auf der Innenseite eine kleine Carinalhöhle. Die Gefässe bestehen aus Ring- und Spiralgefässen. Eine innere Endodermis fehlt, die Zentralhöhle wird von dünnwandigem Markgewebe begrenzt.

Auf die Besonderheiten der meist zu wenig berücksichtigten Anatomie der Nebenäste, die quantitativ immerhin etwa den dritten Teil der Droge ausmachen, hat Tunmann (l. c. pag. 661) speziell hingewiesen. Im Gegensatz zum Hauptstamm fehlt hier auf dem vierstrahligen Querschnitt die Zentralhöhle. Die Carinalhöhlen sind vorhanden, dagegen sind keine Vallecularhöhlen vorhanden, weil das Rindengewebe in den Seitentrieben gar nicht ausgebildet ist. An der Spitze des Assimilationsgewebes liegt eine kleine Schicht von Bastfasern.

Wichtig ist die Struktur der Epidermis der Hauptsprosse, auf deren Eigentümlichkeiten zum Teil die Systematik der Equisetaceen beruht. Die Epidermiszellen sind in Richtung der Längsachse gestreckt, an den Seitenwänden getüpfelt und schwach gewellt. Die äussere Wand ist etwas verdickt und an der Begrenzungsfläche zweier axial aufeinander folgender Epidermiszellen etwas papillös vorgewölbt. Die Spaltöffnungen sind meist in zwei bis drei Längsreihen an den Abhängen der Rippen, wo das Assimilationsgewebe an die Epidermis reicht, angeordnet. Im Grunde der Furchen wie auf dem Grate der Rippen finden sich keine Stomata. Charakteristisch für sie sind die den Schliesszellen übergelagerten Nebenzellen, die auf der Innenwand auffallende, radial von der Spalte verlaufende Verdickungen aufweisen. Cuticula und Epidermiszellwand sind stark verkieselt.

An den Spaltöffnungen, im Verein mit den durch breite Spiralbänder ausgezeichneten Spiralgefässen, lässt sich die Gattung Equisetum in Pulverform verhältnismässig leicht erkennen. Nicht so leicht gestaltet sich dagegen die Identifizierung einer bestimmten Species, da die Stomata bei allen gleich sind.

Von differentialdiagnostischem Wert ist die Lage der Spaltöffnungen im Verhältnis zum Niveau der Epidermis : Eq. arvense, heleocharis, limosum, pratense, palustre, silvaticum und maximum sind phaneropor, Equisetum hiemale, variegatum und ramosissimum kryptopor.

Hinsichtlich der Anordnung der Stomata unterscheidet Luerssen (66) drei Typen :

1) Spaltöffnungen bilden ein einziges breites Band über der Rille aus zahlreichen Reihen (= Eq. limosum, palustre).

2) Spaltöffnungen bilden zwei durch eine stomatalose Zone getrennte Bänder zu beiden Seiten der Rille, bestehend aus 1—2 Reihen (= Eq. pratense, silvaticum).

3) Spaltöffnungen bilden zwei einander sehr genäherte Bänder über der Mitte der Rille, bestehend aus 2—6 Reihen (= Eq. arvense, maximum).

Schliesslich können auch aus der Beschaffenheit der Endodermis gewisse Schlüsse bezüglich der Species gezogen werden: bei Eq. limosum und heleocharis ist jedes Bündel von einer eigenen Endodermis umgeben, Eq. arvense, pratense, palustre, silvaticum und maximum besitzen nur eine äussere Endodermis, während im Gegensatz dazu Eq. hiemale, ramosissimum und variegatum eine äussere und innere Endodermis als Begrenzung der Bündelzone haben.

LITERATUR.

53) Hegi G., Illustrierte Flora von Mitteleuropa 1906, Bd. I, p. 52.

54) Schinz und Keller, Flora der Schweiz, 1. Teil, 1905.

55) Bock, Hieronymus, Kreuterbuch, Strassburg 1565.

56) Wirsung, Chr., Ein newes Artzneybuch 1572.

57) Bauhin, C., Prodromus theatri botanici lib. I, cap. V.

58) Tournefort, Inst. rei herb. 1700.

59) Dillenius, J. J., Dissertationes epistolares de plantarum propagatione 1717, p. 58.

60) Zwinger, Th., Neu vollkommen Kräuterbuch, Basel 1696, p. 307.

61) Vaucher, J. P., Monographie des Prêles 1822.

62) Bischoff, G. W., Die kryptogamischen Gewächse 1828.

63) Milde, J., De sporarum Equisetorum germinatione 1850, Zur Entwicklungsgeschichte der Equiseten 1852, Monographia Equisetorum 1867.

64) Mitlacher, W., Pharmazeutische Post, 1902, No. 21, p. 305.

65) Tunmann, O., Zur Kenntnis der Kryptogamendrogen, Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmazie 1910, No. 43.

66) Zörnig, H., Arzneidrogen, Bd. II & I, 1909.

IV. DIE MEDIZINISCHE VERWENDUNG DER DROGE UND IHRE WIRKUNG.

Wir haben schon im Kapitel über die Geschichte von Herba Equiseti festgestellt, dass die Schachtelhalmarten vom Altertum bis in die neuere Zeit als Heilmittel immer wieder gegen einige bestimmte Krankheitserscheinungen, wie Blutungen, schlechtheilende Wunden, Nieren- und Blasenentzündungen, Harnverhaltung und Lungenkrankheiten, um die hauptsächlichsten zu nennen, empfohlen wurden. Die Urteile über die Wirksamkeit aus den verschiedenen Zeitepochen und Ländern lauten so übereinstimmend, dass man sie nicht nur der Ueberlieferung zugute halten kann, sondern wir dürfen wohl annehmen, dass die Droge rein nur auf Grund der durch praktische Erprobung immer wieder bestätigt gefundenen Heilwirkung, lange bevor man irgend welche wirksamen Inhaltsbestandteile kannte, sich einen Platz im Arzneischatze des Volkes sichern konnte. Dabei war allerdings, wie im historischen Teile gezeigt, ihre Bewertung in der Schulmedizin zu verschiedenen Zeiten eine ganz ungleichartige. Hoher Wertschätzung im Altertum und Mittelalter folgte eine Periode des Vergessenseins in neuerer Zeit und ein erneutes zur Geltung-Gelangen in unsern Tagen.

Aus den Angaben der modernen Literatur, die für Herba Equiseti folgende Indikationen anzeigt: Adstringens, Diureticum, Phthisis, Hydrops, pleuritische Ergüsse, passive Blutungen, Haemoptoe, Epistaxis, Menorrhagien, Gicht, Cholelithiasis, Leber- und Nierenleiden, Fluor albus (66), ist zu ersehen, dass das Anwendungsgebiet der Droge, soweit sie noch Verwendung findet, durch zwei Jahrtausende fast genau dasselbe geblieben ist.

Aeusserlich wird Zinnkraut von Waldenburg und Simon (67) empfohlen zu Gurgelwässern bei Mundgeschwüren, als Frottiermittel bei rauher Haut, Wunden, karzinomatösen Geschwüren, Caries etc.

In Amerika wird speziell Equisetum hiemale nach den Angaben Youngs (68) als Adjuvans für Digitalis bei Wassersucht verordnet. Von Interesse ist ferner die Notiz bei Dragendorff (69), dass die genannte Equisetumspecies in China schon seit langem bei Augenentzündungen Verwendung findet.

Die von den ältern Autoren stets erwähnte Wirksamkeit des Schachtelhalmkrautes bei innerlichen Blutungen wurde in neuerer Zeit

wieder bestätigt durch die Versuche Idan-Pouchkine's (70), der ein Infus davon als Haemostypticum mit Erfolg verwendete.

Weit verbreitet war stets der kurgemässe Gebrauch gegen alle Arten von Lungenkrankheiten und heute wird das Zinnkraut speziell in der Therapie der Lungentuberkulose wieder in vermehrtem Masse auch von ärztlicher Seite berücksichtigt. Der Grund dafür liegt darin, dass die von Hugo Schulz und R. Kobert mit ihren Schülern ausgebaute Kieselsäuretherapie viele Anhänger fand und dass Equisetum als eine der kieselsäurereichsten Pflanzen demzufolge die Kieseldroge der Wahl darstellt.

Während vor Schulz die Kieselsäure in der Schulmedizin fast unbekannt war, nahm sie schon vor mehr als hundert Jahren in der Therapie Hahnemann's, des Begründers der Homöopathie, einen bedeutenden Platz ein. Ebenso nahm sie Schüssler unter seine 12 Funktionsmittel auf als einen der unorganischen Bestandteile des Blutes.

In seinen ersten Untersuchungen stellte sich Hugo Schulz zur Aufgabe, das Vorkommen der Kieselsäure im Organismus festzustellen. Schon früher hatte Gorup-Besanez (71) nachgewiesen, dass Vogelfedern sehr reich an Kieselsäure sind, später hatte er dasselbe auch für die menschlichen Haare dargetan. Diesen Befunden war jedoch kein grosser Wert beigelegt worden, da man die Kieselsäure nur als einen im Laufe der Zeit abgelagerten Ballaststoff betrachtete, der für den Stoffwechsel belanglos sei.

Schulz (72) untersuchte nun systematisch verschiedene Organe auf ihren Kieselsäuregehalt und fand, dass insbesondere Bindegewebe relativ viel Kieselsäure enthält. Von grösster Wichtigkeit war jedoch die von ihm festgestellte Tatsache, dass junges, in Bildung begriffenes Bindegewebe reicher an Kieselsäure ist als altes. Damit war die Ballasttheorie natürlich hinfällig geworden, die von der falschen Voraussetzung ausging, dass sich die Kieselsäure mit zunehmendem Alter des Organismus anreichere, während die Verhältnisse umgekehrt liegen. Die höchsten Werte fand Schulz bei der Veraschung von embryonalem Bindegewebe. Der Gehalt an Kieselsäure ist für Bindegewebe nach Schulz dermassen charakteristisch, dass aus ihrem Anteil an einer Asche menschlicher Organe direkt geschlossen werden kann, ob es bindegewebereiche oder -arme waren.

Aus der Erkenntnis, dass die Kieselsäure kein zufälliger Bestandteil der Organe ist, ergab sich notwendigerweise, dass für den Körper auch ein Kieselsäurestoffwechsel bestehen muss und weiterhin, dass bei Störung desselben krankhafte Erscheinungen auftreten müssen, speziell an Organen, an deren Bildung die Kieselsäure in hervorragendem Masse beteiligt ist.

Um die Wirkungsweise im Organismus kennen zu lernen, stellte Schulz zuerst Versuche am gesunden Menschen an und fand dabei nach Kieselsäurezufuhr folgende Erscheinungen: Müdigkeit und

Schlafsucht, Mattigkeit, Benommenheit, Schwindelanfälle, Störungen im zentralen und peripheren Nervensystem, Schmerzen in den Gelenken, sowie je nachdem Steigerung oder Senkung der Diurese. Ferner konstatierte er Veränderungen der Haut, Bildung von Furunkeln, kurz, alle bindegewebereichen Organe reagierten besonders stark. Aus dem Verhalten des gesunden Menschen folgerte Schulz nun die therapeutischen Anwendungsmöglichkeiten, wobei in erster Linie Krankheiten der Lunge, der Niere, der Blase, der Haut u. a. in Betracht kommen.

Auf Grund der Schulz'schen Arbeiten befasste sich sodann insbesondere Kobert (73) mit der Kieselsäuretherapie der Lungentuberkulose. Nach ihm ist die Fähigkeit des Lungengewebes, Kieselsäure zu speichern, bei tuberkulöser Infektion vermindert, was eine Abnahme der Widerstandskraft gegenüber den einschmelzenden Prozessen zur Folge hat. Künstliche Kieselsäurezufuhr in Form eines Dekoktes von Zinnkraut fördert die Schwielenbildung und regt zugleich eine Vermehrung der Leukocyten an. Natürlich muss eine solche Kur während längerer Zeit fortgesetzt werden. Kühn (74) ordinierte als Kieseltee eine Mischung von Herba Equiseti 75 g, Herba Polygoni 150 g, Herba Galeopsidis 50 g, bekannt unter dem Namen « Kühn'sches Kräutergemisch », wovon er 1—2 Esslöffel voll auf 2 Tassen Wasser bis zur Hälfte einkochen liess. Diese Kräutermischung ist ebenfalls in die neue Pharmacopoea Helvetica Editio quinta aufgenommen worden mit folgender Darstellungsvorschrift :

Herba Galeopsidis (II)	20 T.
Herba Equiseti (II)	25 T.
Herba Polygoni (II)	55 T.

werden gemischt.

Nach Kühn kann selbstverständlich die Kieselthee-Behandlung der Tuberkulose der Lunge nur als eine die sonstige Therapie unterstützende Massnahme betrachtet werden. Später pflegte er auch der Einfachheit halber reines Natriumsilikat zu verordnen.

Später kamen andere Aerzte zu einer Bestätigung der Kühn'schen Befunde. So fand Rössle (75) das Bild der Tuberkulose bei Kieselsäurebehandlung gegenüber dem gewöhnlichen verändert. Ebenso hat Kahle (76) die Bildung von neuem Bindegewebe nach Kieselsäurezufuhr experimentell festgestellt, sowie Vernarbungsprozesse, die zur Abkapselung des tuberkulösen Herdes führten. Thoma (77) mahnt allerdings zur Vorsicht bei der Behandlung tuberkulöser Lungenkrankheiten mit kieselsäurehaltigen Heilmitteln wie Zinnkraut, besonders bei manifester Infektion, in welchem Falle nach seinen Erfahrungen unter Umständen eine Verschlimmerung eintreten kann. Durch diese Feststellung wird jedoch die Verwendungsmöglichkeit von Kieseltee in prophylaktischer Absicht und bei latenten Initialfällen nicht berührt. Thoma erzielte günstige Resultate auch bei andern Infektionskrankheiten, die er allerdings nicht einer spezifischen

Wirkung der Kieselsäure zuschreibt, sondern der Adsorptionswirkung einer Lösung mit grosser Oberfläche und der sog. Protoplasmaaktivierung.

Zum weitaus grössten Teile wird jedoch das Zinnkraut, soweit es heute als Volksheilmittel Verwendung findet, als wassertreibender Tee getrunken. In der Literatur wird die diuretische Wirkung immer wieder hervorgehoben und unter den von Pfarrer Kneipp empfohlenen Heilpfanzen steht Zinnkraut an erster Stelle. In neuerer Zeit befasste sich eingehend mit dieser Frage A. Breitenstein (78), der bei einer Reihe von Versuchspersonen nach Verabreichung von Equisetumauszügen eine Zunahme der Diurese um durchschnittlich 30 % feststellte. (Ueber eigene Versuche in dieser Richtung vergl. pag 33.)

Auch in der homöopathischen Literatur wird Equisetum als vorzügliches Diureticum empfohlen. Heinigke (79) nennt seine Anwendung bei Nieren- und Blasenschmerzen, Bauchwassersucht etc., ebenso Stauffer (80), der Equisetum arvense und — hiemale bei Blasenkatarrh, Enuresis, Harngries, Haematurie, Tenesmus u. a. wirksam fand.

Hatte vor hundert Jahren Diebold das von ihm isolierte Weichharz als das diuretisch wirkende Agens betrachtet, so war es nach der Aufklärung der Bedeutung der Kieselsäure für den Stoffwechsel gegeben, auch für die wassertreibende Wirkung die Kieselsäure verantwortlich zu machen, was umso näher lag, als auch andere pflanzliche Diuretica, wie Fructus Phaseoli, ein Bestandteil des Mutter-Anna-Tees, ebenfalls kieselsäurehaltig sind. Schulz hatte zwar bei seinen Versuchen über die Reaktion des gesunden Organismus auf Kieselsäure in dieser Beziehung kein eindeutiges Resultat beobachtet, indem die Diurese je nachdem gesteigert oder vermindert wurde. Astolfoni (81) konstatierte nach Einnahme von Kieselsäure eine erhöhte Ausscheidung von Kochsalz, Phosphaten, Harnstoff, Gesamtstickstoff, ebenso eine Zunahme des Harnsäuregehaltes im Urin. Die Rolle, die die Kieselsäure im Zinnkraut bezüglich der Zunahme der Diurese spielt, steht noch keineswegs fest und es war deshalb naheliegend, bei unsern Untersuchungen unser Augenmerk speziell auf noch unbekannte Inhaltstoffe zu richten, die vielleicht an der wassertreibenden Wirkung beteiligt sein könnten.

Wie wenig übrigens die moderne Pharmakologie mit Herba Equiseti als Diureticum anzufangen weiss, geht aus den pharmakologischen Lehrbüchern hervor. Während Tappeiner (82) im Anschluss an die Besprechung der Kieselsäure nur beifügt : « Der volkstümliche Gebrauch von Herba Equiseti, Galeopsidis und Polygoni avicularis erscheint damit in neuer Beleuchtung », nennt Poulsson (83) das Zinnkraut in einem Anhang zum Kapitel : Aetherische Oele als Desinfektionsmittel für die Urogenitalorgane und sagt darüber nur kurz : « In der Laienmedizin als kräftiges Diureticum angesehen, ab und zu auch von Aerzten gebraucht. Wirksame Bestandteile unbekannt.»

EIGENE VERSUCHE ÜBER DIE DIURETISCHE WIRKUNG VON HERBA EQUISETI:

Um persönliche Erfahrungen über die diuretische Wirkung von Herba Equiseti zu machen, führte ich nachfolgend beschriebene Selbstversuche aus.

Um für die Versuche möglichst gleichmässige Verhältnisse zu schaffen, ernährte ich mich während 8 Tagen mit stets derselben Kost, die pro Mahlzeit in möglichst den gleichen Quantitäten genossen wurde. Desgleichen nahm ich unter Vermeidung jeglicher Genussmittel, wie Kaffee, Thee, Tabak, Cacao, täglich zu den Mahlzeiten genau dieselbe abgemessene Menge Wasser zu mir (1 Trinkglas à 3 Deziliter Wasser pro Mahlzeit). Das Frühstück bestand aus einem Glas Milch und etwas Brot. Das Mittagessen aus Spinat mit zwei Eiern und Brot, das Abendessen aus einer Omelette und Früchten. Fleisch wurde vermieden.

Die Versuche wurden im Monat April durchgeführt, also in einer kühlen Jahreszeit, während der die Beeinflussung des Resultates durch starke, von der Aussentemperatur bedingte Transpiration nicht zu befürchten war. Die tägliche Arbeitsleistung erstreckte sich auf die normale Laboratoriumstätigkeit. Die während 24 Stunden ausgeschiedene Harnmenge wurde genau gemessen. Während der ersten beiden Tage wurde kein Equisetumextrakt eingenommen, während der folgenden 4 Tage nahm ich jeweilen zur Mittags- und Abendmahlzeit ein Cachet à 2,5 g. eines im Vakuum eingedampften wässrigen Trockenextraktes (entsprechend ca. 12 g. Droge) unter Verwendung des zu jeder Mahlzeit getrunkenen Wassers. Umstehend die Resultate.

Dieser Versuch lässt natürlich keine Schlussfolgerungen zu über die diuretische Wirkung von Herba Equiseti auf den kranken Organismus. Zur Klärung dieser Frage wären klinische Untersuchungen notwendig, die nicht im Rahmen dieser Arbeit lagen. Es lässt sich aber immerhin sagen, dass in der Form obiger Versuchsausführungen eine Steigerung der Diurese beim gesunden Menschen nicht festzustellen war.

Tabelle zu den Selbstversuchen über die Wirkung von Herba Equiseti.

15. April —		16. April —		17. April 2 × 2,5 g Extrakt		18. April 2 × 2,5 g Extrakt		19. April 2 × 2,5 g Extrakt		20. April 2 × 2,5 g Extrakt	
Stunde	Harn in cm³	Stunde	Harn in cm³	Stunde	Harn in cm³	Stunde	Harn in cm³	Stunde	Harn in cm³	Stunde	Harn in cm³
8^h	260	8^h	300	8^h	240	8^h	300	8^h	200	8^h	250
13^h	260	15^{h30}	360	13^h	250	12^h	200	13^{h30}	260	10^{h45}	160
16^{h30}	260	22^{h40}	350	14^{h30}	90	16^h	210	16^{h30}	130	13^h	140
20^{h45}	270		1010	17^h	200	20^h	190	20^{h30}	180	18^h	300
	1050			18^{h30}	150		900	23^h	100		850
				20^h	130				870		
					1060						

LITERATUR.

66) E. Merck, Index 1929.

67) Waldenburg und Simon, Handbuch der Arzneiverordnungslehre 1877, 9. Aufl., p. 384.

68) Young, Americ. Journal of Pharmacy 1886, p. 419.

69) Dragendorff, Die Heilpflanzen der versch. Völker und Zeiten 1898, p. 60.

70) Idan-Pouchkine, Dr., Semaine médicale 1903, No. 51, durch pharm. Zentralhalle 1903, No. 44, p. 483.

71) Gorup-Besanez, Annalen der Chemie und Pharmazie 1847, Bd. 61, p. 46.

72) Schulz, H., Vorlesungen über Wirkung und Anwendung der unorganischen Arzneistoffe 1920, p. 184.

73) Kobert, R., Die Behandlung der Lungentuberkulose mit Kieselsäure, Münch. med. Wochenschrift 1918, p. 1459.

74) Kühn, Münchner med. Wochenschrift 1918, No. 52, p. 1459.

75) Rössle, Münchener med. Wochenschrift 1914, p. 756.

76) Kahle, Münchner med. Wochenschrift 1914, p. 752.

77) Thoma, Münchner med. Wochenschrift 1922, p. 1603.

78) Breitenstein, A., Therapeutische Monatshefte 1904, p. 266.

79) Heinigke, Handbuch der homöopathischen Arzneiwirkungslehre 1922, p. 249.

80) Stauffer, Dr. K., Homöopathische Arzneimittellehre 1922, p. 206.

81) Astolfoni, Archivio di farmacologia e terapia 1906. Bd. XII, p. 135, durch Merck's wissenschaftl. Abhandlungen Nr. 34.

82) Tappeiner, Dr. H., Lehrbuch der Arzneimittellehre, 13. Auflage 1919, p. 95.

83) Poulsson, Lehrbuch der Pharmakologie 1922, p. 289.

V. PHARMAKOCHEMISCHES ÜBER HERBA EQUISETI.

A) ÄLTERE UNTERSUCHUNGEN.

Die Literatur über die Chemie der Equisetumarten ist nicht besonders umfangreich. Der Grund dafür liegt, abgesehen davon, dass die Schachtelhalme in neuerer Zeit ausser als Volksmittel medizinisch nur eine beschränkte Verwendung fanden, darin, dass man seit den Arbeiten Schulz' gewohnt war, die Wirksamkeit der Droge auf den auffallend grossen Kieselsäuregehalt der Pflanze zurückzuführen, womit Herba Equiseti für den Pharmakochemiker an Interesse verlor. Zum bessern Verständnis unserer eigenen Versuche und der Vollständigkeit halber seien jedoch die früher ausgeführten Analysen hier zusammengestellt.

Tournefort (84) war wohl der erste, der den Schachtelhalm zum Gegenstand einer chemischen Untersuchung machte. Er veröffentlichte als Ergebnis Folgendes :

« La Presle est d'un goût salé, détersif, et ne rougit presque pas le papier bleu. Il y a beaucoup d'apparence que le sel de cette plante est semblable au sel de corail; mais il y est mêlé avec un peu de sel ammoniac et de soufre. Par l'analyse chimique on tire de la presle plusieurs liqueurs acides, peu d'huile, beaucoup de terre, point de sel volatil concret, mais quelque peu d'esprit urineux : le sel fixe de cette plante ne se résout pas facilement à l'air et ne rend pas la solution de sublimé corrosif rouge orangé.»

Viel später, im Jahre 1828, erschien dann in Buchner's Repertorium eine ausführliche Analyse von Diebold (85). Dieser bereitete einen alkoholischen Auszug aus getrocknetem Kraut, konzentrierte diesen bis zur Sirupkonsistenz, zog mit Wasser aus und fällte mit Bleiessig. Im Laufe der Aufarbeitung kam er zu folgenden Bestandteilen : harziger Farbstoff, Chlorophyll, Wachs, gelber extraktiver Farbstoff, Stärkemehl, gallertsaurer Kalk, Zucker, Sorbussäure, Pflanzenfaser.

Zugleich führte Diebold auch eine Analyse der Asche aus, in welch letzterer er feststellte : schwefelsaures Kali, salzsaures Kali, kohlensaures Kali, schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk, Eisenoxyd.

Er kam zum Schlusse, dass das von ihm gefundene scharfe Harz der Träger der diuretischen Wirkung sei.

In einer Anmerkung zu Diebold's Analyse wies Buchner auf die auffallende Tatsache hin, dass jener in seiner Asche keine Kieselsäure gefunden hatte, ganz im Gegensatz zu Pictet und John, die in ihren Aschen 13—14 % Kieselerde ermittelt hatten.

Diebold führte hierauf noch eine zweite Aschenanalyse aus, konnte aber auch dieses Mal keine Kieselerde feststellen, was Buchner (86) auf die abnormale Beschaffenheit des Bodens zurückzuführen suchte.

Demgegenüber hob auch Bischoff (87) den Reichtum der Equisetenasche an Kieselsäure hervor (53,75 % bei Equisetum palustre) und nannte als übrige Aschenbestandteile : Calciumsulfat, Kaliumkarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumphosphat, Natriumchlorid, Natriumphosphat, Calciumphosphat, Eisenphosphat, Magnesiumphosphat.

F. Kirschleger (88) gibt sogar den Anteil der Kieselsäure an der Gesamtasche mit 95 % an, ohne jedoch den Autor der Analyse und die untersuchte Art zu zitieren.

Im selben Jahre 1828 erschien sodann eine Arbeit von Braconnot (89) über die Zusammensetzung von Equisetum Telmateja (= maximum), wobei er in 500 g frischer Pflanze folgende Bestandteile fand :

Wasser 406,64, Holz 26,48, Kieselsäure 21,60, Pektinsäure 11,32, Calciumsulfat 6,10, Magnesiumequisetat 5,50, Kaliumsulfat 5,10, in Alkohol unlösliches Extrakt 5,00, Kaliumchlorid 4,9, in Alkohol lösliche zuckerige Substanz 4,3, Calciumphosphat 1,00, an Kieselsäure gebundenen Kalk 0,8, Magnesiumcetat 0,71, Fett und Chlorophyll 0,4, tier. Substanz 0,1, Kaliumphosphat 0,05, Spuren von Calciumoxalat, Calciumequisetat, Kaliumequisetat, Wachs, Magnesiumchlorid.

Neu ist dabei die von Braconnot Equisetsäure genannte Säure. Régnault (90) machte diese zum Gegenstande weiterer Untersuchungen und stellte auf Grund der quantitativen Analyse ihrer Silbersalze sowie der Elementaranalyse fest, dass sie mit der schon bekannten Maleinsäure identisch sei, ferner dass die von Braconnot vorerst nur in Eq. Telmateja gefundene Säure auch in allen andern Arten vorkomme. Letztgenannten Befund bestätigte Wiggers, womit er die von anderer Seite ausgesprochene Vermutung, die Equisetsäure sei die Ursache der speziellen Giftigkeit des Sumpfschachtelhalms, widerlegte.

Wenige Jahre nachher erschien in den Annales de Chimie et de Physique von neuem eine Arbeit über die umstrittene Equisetsäure von Baup (91), in der er auf Grund seiner Untersuchungen einwandfrei bewies, dass die Equisetsäure Braconnots nichts anderes als Aconitsäure ist.

Baup hatte den Saft mit Bleiacetat gefällt, den Niederschlag mit Schwefelsäure entbleit, die Gerbsäure mittels Leimlösung entfernt und die Aepfelsäure mit Kreide neutralisiert. Das Filtrat hatte er von neuem mit Bleiacetat gefällt, hierauf den Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt und die filtrierte Lösung eingedampft. Nach dem Klären mit Kohle erhielt er so eine ziemlich reine Säure.

Durch Fällen des Saftes mit Bleiessig erhielt Baup sodann einen gelben Niederschlag, der beim Zerlegen mit Schwefelsäure eine nicht kristallisierende, milchsäureähnliche Substanz und eine schwarze, körnige Masse lieferte, aus der ein gelber Farbstoff gewonnen wurde, der Baumwolle gelb färbte und den Baup Flavequisetin nannte. Nach Baup enthält Equisetum also: Chlorophyll, Aepfelsäure, adstringierende, leimfällende Substanz, Flavequisetin, milchsäureähnliche Säure und Aconitsäure.

Die Identität der Equisetsäure mit der Aconitsäure hat fast gleichzeitig auch Dessaignes (92) dargetan.

Young, der die speziell in Amerika oft gebrauchte Species Equisetum hiemale untersuchte, gibt für das lufttrockene Pulver folgende Bestandteile an: 1,4 % petrolaetherlösliches fettes Oel, 5,3 % aetherlösliches grünes Harz, 1,6 % alkohollösliches Harz, 4,84 % wasserlösliches Extrakt, keine Alkaloide und Glykoside (93).

Die nach dieser Zeit erschienenen chemischen Arbeiten über Equisetum befassen sich meist nur mit dem Kieselsäuregehalt. So bereitete Kroeber (94), der eine Anzahl einheimischer Pflanzen, die infolge des Weltkrieges und der sich daraus ergebenden Einfuhrbeschränkungen wieder an Interesse gewonnen hatten, zum Gegenstande seiner Untersuchungen machte, auch aus Zinnkraut ein Fluidextrakt. Er fand den Anteil der Kieselsäure an der Gesamtasche zwischen 70 und 80 %. Im Alkoholauszug stellte er mehr Extraktivstoffe, im wässerigen Auszug mehr Mineralsalze fest, während der Kieselsäuregehalt in beiden etwa gleich gefunden wurde. Der Geschmack seines Fluidextraktes ist süsslich-salzig, etwas bitterlich, die klare Lösung trübt sich beim Versetzen mit starkem Alkohol. Mayer's und Lugol's Reagens verursachten Trübungen, ebenso Ferrichlorid und Gerbsäure. In einer zusammenfassenden Veröffentlichung (95) machte Kroeber auf die stark von einander abweichenden Werte der verschiedenen Autoren für Gesamt- und lösliche Kieselsäure aufmerksam und wies darauf hin, dass, abgesehen von Schwankungen, die aus der Beschaffenheit des Bodens, aus der Verstaubung und Versandung der Droge und dem Vegetationsstadium der Pflanze sich ergeben, in erster Linie die Art der Bestimmungstechnik die Ursache für die stark differierenden Zahlen ist.

Derselbe Grund veranlasste F. Gaudard (96), die bisher in der Literatur veröffentlichten Werte nachzuprüfen und eine genaue Methodik für die Bestimmung auszuarbeiten. Das Resultat seiner Un-

tersuchungen kann dahin zusammengefasst werden, dass die von den verschiedenen Autoren angegebenen Bestimmungsmethoden teilweise erhebliche Fehlerquellen aufweisen, woraus sich die oben genannten Differenzen erklären. Was speziell Equisetum arvense betrifft, so fand Gaudard, dass hier die lösliche Kieselsäure in wahrer Lösung vorliegt und zwar in Form einfacher Säuren bis zur Hexasäure. Dieser Umstand dürfte besonders für die Kieselsäuretherapie wichtig sein. Als Mindestgehalt an löslicher Kieselsäure, durch Auskochen der trockenen Droge gewonnen, verlangt Gaudard 0,5 %.

Wie schon im historischen Teile ausgeführt, haben sich wiederholt Agrikulturchemiker wegen der schon im Altertum beobachteten Giftigkeit gewisser Schachtelhalmarten für das Vieh mit dieser Pflanze beschäftigt. Dabei gingen die Meinungen darüber, welche Arten giftig und welche unschädlich seien, sehr auseinander. In Norddeutschland und Holland galt stets der Sumpfschachtelhalm, der sog. Duwock, als besonders unzuträglich. Als Folgeerscheinungen wurden genannt : Durchfall, Abmagerung, Verschlechterung der Milch, bisweilen Tod unter Lähmungserscheinungen. G. F. W. Meyer (97) und Staudinger (98) kamen zu einer Bestätigung der Schädlichkeit des Duwocks, während Meyn (99) die Giftwirkung nur auf die Kühe beschränkt wissen wollte. Damit würde das von den ostpreussischen Bauern in Bezug auf den Sumpfschachtelhalm gebrauchte Sprichwort : « der Kühe Tod, der Pferde Brot » übereinstimmen.

Um diese alte Streitfrage abzuklären, unternahm Lohmann (100) ausgedehnte Fütterungsversuche mit den in Deutschland vorkommenden Arten an verschiedenen Haustieren. Er kam dabei zum Ergebnis, dass ausser dem tatsächlich giftig wirkenden Eq. palustre nur noch Eq. silvaticum eine verminderte Giftwirkung aufweist. Einzelne Tiere verschmähten überhaupt das vorgelegte Duwockfutter und Schafe und Schweine waren imstande, die schädlichen von den unschädlichen Arten zu unterscheiden. Die schon früher ausgesprochene Ansicht, der Gehalt an Kieselsäure sei die Ursache der Unzuträglichkeit des Sumpfschachtelhalms, war angesichts der Tatsache, dass kieselsäurereichere Arten als dieser anstandslos vertragen wurden, nicht haltbar. Petersen und Hessenland (101) sahen in dem hohen Prozentsatz an anorganischen Salzen den Grund der Schwerverdaulichkeit, was jedoch auch nicht überzeugen konnte. Um sich ein Bild von den Mengenverhältnissen der Salze machen zu können, geben wir eine von Lohmann ausgearbeitete Zusammenstellung wieder (siehe nebenstehend).

Nach dem Auffinden der Aconitsäure in der Pflanze wurde auch diese für die Wirkung verantwortlich gemacht. So findet sich bei Sprengel (102) folgende Notiz : « Höchstwahrscheinlich ist die Equisetsäure (= Aconitsäure) die Ursache, dass der Duwock beim Rindvieh so höchst nachteilig auf die Milchabsonderung und auf den Fleisch- und Fettansatz wirkt.» Demgegenüber zeigte jedoch Fleming,

In 100 Teilen Trockensubstanz:

Equisetum:	% Rein-Asche	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	Ca O	Mg O	K_2O	Na_2O	Phosphor Säure	H_2SO_4	Cl	SiO_2	AUTOR:
maximum	23,61	—	—	—	2,23	0,66	3.24	—	0 26	3,25	1.29	12.0	Braconnot
,,	26 75	0,38	—	0,03	2,31	0,48	2,14	0,17	0,37	0.76	1,49	18,9	Witting
,,	19,95	4.67	0,19	—	2,69	0 44	1,85	0,28	0,25	1,78	1,22	6,2	Mariani
arvense	13,84	—	—	—	3,08	0,47	0,64	—	—	0,17	0,10	6,38	Braconnot
,,	18,71	0,13	—	—	3,22	0,53	3,58	0,09	0,52	1,90	1,17	7,81	Witting
,,	10,02	3,78	—	—	1,98	0,69	0,43	0,77	0,28	0,68	0,55	0,62	Mariani
,,	20,5	0,04		0,02	3 20	0,92	3,36	0,14	0,66	3,48	0.90	7,91	Lohmann
palustre	14,03	—	—	—	2,93	—	—	—	—	0.26	—	7 54	John
,,	18 18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,89	Wiggers
,,	16,20	0,57	—	0,17	3,34	1,23	2,96	0,37	0,57	1,27	1,54	5,08	Thomson
,,	40,4	0,77		—	2,14	0,52	3,51	1,66	1,09	1,05	0 44	29.25	Hessenland
,,	19 9	0,04		0,02	2,98	0,78	2,81	0,10	1,13	2,37	1,07	8,79	Lohmann
heleocharis	15,5	—	—	—	2,22	0,31	1,94	—	—	2,94	0,57	6,50	Braconnot
,,	15,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,54	Wiggers
,,	13,25	0,03	—	0,24	2 39	0,52	2,01	0,65	0,50	1,62	1,50	3 58	Thomson
hiemale	11,87	—	—	—	1,51	—	—	—	—	—	—	8,13	John
,,	11.81	—	—	—	—	—	1.08	—	0.36	—	1,13	8,75	Braconnot
silvatic	15,5	0,03		0,06	1,67	0,84	0,85	0,06	0,34	0,62	0,96	10,42	Lohmann

dass einem Kaninchen ohne irgend welchen Schaden bis zu 2 g Aconitsäure eingespritzt werden können. Zudem kommt ja die Aconitsäure auch in andern, als durchaus ungiftig bekannten Pflanzen vor. Lohmann fand diese Beobachtung durch eigene Experimente bestätigt, wodurch sich die Notwendigkeit ergab, den giftigen Körper anderswo zu suchen.

Die Vermutung, dass der Träger der Giftwirkung ein alkaloidischer Körper sein müsse, war schon verschiedentlich geäussert worden. Die ersten praktischen Versuche in dieser Richtung stammen von Paucerzynski (103). Er mazerierte das gepulverte Kraut zwei Mal mit salzsaurem Wasser, filtrierte und engte auf dem Wasserbad ein. Nach Neutralisieren der Säure mit Magnesia und Ausziehen des eingedickten Sirups mit konzentriertem Alkohol gewann er einen braunen Rückstand, der mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeschüttelt wurde. Die Reaktionen mit den bekannten Alkaloidreagenzien fielen positiv aus, weshalb Paucerzynski die Gegenwart eines Alkaloides in Equisetum palustre für erwiesen hielt.

Lohmann nahm nun diese Versuche wieder auf. Er verarbeitete den Pressaft frischer Pflanzen, stumpfte die Säure mit Kalkwasser ab, fällte mit Bleizucker und mit Bleiessig, entfernte das überschüssige Blei aus dem Filtrat mit Schwefelsäure und schüttelte nach Uebersättigen mit Ammoniak mit Chloroform aus. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein braunroter Rückstand von süsslichem Geruch, der nach längerer Zeit kristallisierte. Er war löslich in Alkohol, und gab in salzsaurer Lösung Fällungen mit Jodjodkali, Gerbsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Sublimat etc.

Ein Teil wurde zu physiologischen Versuchen verwendet. Kaninchen, denen die Substanz injiziert wurde, verendeten rasch unter Krämpfen. Lohmann dehnte dann seine Untersuchungen auch auf andere Equisetum-Arten aus, wobei er jedoch nur noch aus Equisetum silvaticum ansehnliche Mengen eines physiologisch wirksamen Alkaloides gewinnen konnte. Einen Teil des aus Eq. palustre isolierten Alkaloides reinigte er über sein Platindoppelsalz und stellte damit neuerdings Tierversuche an. Dabei zeigte sich, dass das Alkaloid durch die Reinigungsprozedur an Wirkung verloren hatte.

Das Resultat der Lohmann'schen Analysen ergab somit, dass nur Eq. palustre und in etwas vermindertem Masse Eq. silvaticum giftig sind und dass die Giftigkeit auf dem Gehalt an einem Alkaloide beruht, das in nennenswerten Mengen nur in diesen beiden Arten vorkommt.

LITERATUR.

84) Tournefort, Histoire des plantes qui naissent aux environs de Paris, 1698, p. 267.

85) Diebold, K., Buchner's Repertorium für die Pharmazie, Bd. 28, 1828, p. 366.

86) Diebold, K., Buchner's Repertorium für die Pharmazie, Bd. 29, p. 198.

87) Bischoff, G. W., Die kryptogamischen Gewächse 1828, p. 50.

88) Kirschleger, F., Flore vogéso-rhénane, II. Bd., 1870, p. 253.

89) Braconnot, H., Recherches chimiques sur la nature des prêles, in : Annales de Chimie et de Physique, Paris, tom. XXXIX, p. 1—24, 1828.

90) Régnault, V., Identité de l'acide équisétique de Mr. Braconnot avec l'acide maléique, in : Annales de Chimie et de Physique, tom. LXI, p. 208, 1836.

91) Baup, Annales de Chimie et de Physique (3) 30, p. 312, 1850.

92) Dessaignes, Comptes rendus 31, p. 433, Paris 1850.

93) Young, F. Y, American Journal of Pharmacy, 1886, p. 419.

94) Kroeber, L., Pharmazeut. Zentralhalle No. 25, 1923, p. 291.

95) Kroeber, L., Therapie und Chemismus der Kieselsäuredrogen, Sonderabdruck aus : Heil- und Gewürzpflanzen, Bd. VI, 1923.

96) Gaudard, F., Ueber den Kieselsäuregehalt einiger Arzneipflanzen, in : Pharmaceutica Acta Helvetiae, No. 10, 1929.

97) Meyer, G. F. W., Anleitung zur Unterdrückung und Verminderung des Duwocks, Weimar 1832.

98) Staudinger, Gesammelte prakt. Erfahrungen und Beobachtungen in dem Gebiete der Landwirtschaft, Hamburg 1839, Heft I.

99) Meyn, Dr. L., Die nachhaltige Vertilgung des Duwocks, 1854.

100) Lohmann, C. E. J., Ueber die Giftigkeit der deutschen Schachtelhalmarten, insb. des Duwocks, in : Arbeiten der deutschen landwirtschaftl. Gesellschaft, Berlin 1904, Heft 100.

101) Petersen & Hessenland, Beobachtungen über Natur und Bekämpfung des Duwocks 1894.

102) Sprengel, C., Chemie für Landwirte 1832/II, p. 117.

103) Paucerzynski, K., Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Equisetum palustre und Eq. limosum. Dissert. Dorpat 1890.

B) EIGENE UNTERSUCHUNGEN.

A) Untersuchungen über Feuchtigkeitsgehalt, Extraktgehalt und Asche.

Die zu den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen verwendete Droge wurde zum Teil aus dem Handel unter der Bezeichnung Herba Equiseti arvensis oder minoris bezogen, zum Teil frisch gesammelt, zum Teil handelt es sich um ein in meinem Auftrage von der Firma A. G. vorm. Siegfried in Zofingen im Herbste 1928 gesammeltes, stabilisiertes Equisetum arvense. Im Nachfolgenden wird jeweilen angegeben, welche dieser Drogen für die betreffende Untersuchung zur Verwendung gelangte.

1) Feuchtigkeitsgehalt.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes wurde die lufttrokkene, in Pulverform bezogene Handelsdroge in einem Porzellanschälchen bei 105° im elektrischen Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, wozu in der Regel 12 bis 15 Stunden erforderlich waren. Die Bestimmung ergab bei derselben Droge :

4,7450 g gaben 4,3836 Trockensubstanz = 92,3 %
Feuchtigkeitsgehalt = 7,7 %

5,2340 g gaben 4,8440 Trockensubstanz = 92,5 %
Feuchtigkeitsgehalt = 7,5 %

Mittelwert = 7,6 %

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes lufttrockener, selbstgesammelter, ganzer Pflanzen wurden diese restlos zerkleinert und hierauf im elektrischen Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5,1437 g gaben 4,7271 g Trockensubstanz = 91,9 %
Feuchtigkeitsgehalt = 8,1 %

2) Extraktbestimmungen.

Ausgeführt mit stabilisierter Pulverdroge.

Wässeriges Totalextrakt.

*) Bestimmung nach Pharm. Helv. IV.

10 g Drogenpulver wurden mit 100 g siedendem Wasser übergossen, kräftig geschüttelt und die Mischung 24 Stunden unter öfterm Schütteln mazeriert und hierauf filtriert. 50 ccm des Filtrates wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet.

Trockenrückstand = 1,1300 g = 22,6 %

**) Bestimmung durch Auskochen der Droge.

10 g Drogenpulver wurden mit 100 g Wasser eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt, die Flüssigkeit nach dem Absitzen abgegossen und filtriert. 50 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet.

Trockenrückstand = 1,2144 g = 24,3 %

Alkoholisches Totalextrakt.

Zur Bestimmung des alkoholischen Totalextraktes wurden 10 g Drogenpulver mit 100 g = 122 ccm 90-prozentigem Alkohol ½ Stunde lang am Rückflusskühler ausgekocht. Nach dem Filtrieren ergaben 61 ccm der Lösung einen Trockenrückstand von 0,3316 g, entsprechend : 6,6 %.

3) Untersuchungen über den Gehalt und die Zusammensetzung der Asche.

α) Aschengehalt :

Zur Aschenbestimmung wurden meist etwa 5 g Droge in Anwendung gebracht. Das genau abgewogene Pulver wurde in einem Glühschälchen zuerst über kleiner Flamme sorgfältig verkohlt und hierauf unter Vergrösserung der Flamme verascht. Infolge des grossen Salzgehaltes der Pflanze gelang es jedoch meist nicht, auf diese Weise eine vollständig kohlefreie Asche zu erhalten. Deshalb wurde nach einiger Zeit die Flamme entfernt, das Glühschälchen erkalten gelassen, die Asche nach Gaudard (l. c., pag. 7) mit einer 5-prozentigen Lösung von Ammoniumnitrat in einer 2-prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung befeuchtet, hierauf die feuchte Asche über kleiner Flamme getrocknet und nach und nach stärker geglüht. Das Glühen wurde bis zur Gewichtskonstanz wiederholt.

Resultate :

4,9901 g Drogenpulver (stabilisiert), lufttrocken, ergaben 0,8882 g Asche, entsprechend 17,8 %

4,2544 g Drogenpulver (Handelsware I), lufttrocken, ergaben 0,7486 g Asche, entsprechend 17,6 %

4,4795 g Drogenpulver (Handelsware II), lufttrocken, ergaben 0,7546 g Asche, entsprechend 16,8 %

Da aus dem Handel bezogene Drogenpulver sehr oft infolge mangelhafter Reinigung der Pflanze von anhaftendem Staub und Sand vor der Zerkleinerung zu hohe Aschenmengen liefern, wurde vergleichsweise ganzer Ackerschachtelhalm, der vor dem Trocknen abgewaschen worden war, verascht.

5,1343 g ergaben 0,8266 g Asche, entsprechend 16,1 %

Dieser Wert differiert nur sehr wenig von den obigen und liegt innerhalb der durch den Standort und das Vegetationsstadium bedingten möglichen Schwankungen. Die Pharmacopoea austriaca ed. VIII, verlangt 15—17 % Asche, welcher Forderung die von uns untersuchten Proben ziemlich gut entsprechen. Die zur Zeit im Drucke befindliche Ed. quinta der Schweizer Pharmakopoe stellt bezüglich des Aschen- und des Kieselsäuregehaltes von Herba Equiseti auffallenderweise keine Grenzzahlen auf.

Aschegehalt des wässerigen Totalextraktes der stabilisierten Droge :

Nach der bei den Extraktbestimmungen (pag. 46) erwähnten Methode **) wurde ein wässeriges, bei 100° getrocknetes Trockenextrakt dargestellt und im Exsikkator aufbewahrt. 4,5372 g dieses exsikkatortrockenen Extraktes wurden in üblicher Weise in einem Porzellanglühschälchen verascht. Die Asche wog 1,6250 g, entsprechend 35,8 % oder, bezogen auf Droge, 8,8 %.

β) **Kieselsäuregehalt :**

Die österreichische Pharmakopoe verlangt 12 bis 13,6 % Kieselsäure in der Droge, wobei sie den in Salzsäure unlöslichen Teil der Asche als solche in Rechnung setzt. Ihr Anteil an der Gesamtasche wird somit zu ungefähr 80 % angenommen. Kröber (l. c. pag. 292) betrachtet diesen Wert als zu hoch. Er fand bei seinen Bestimmungen nach derselben Methode etwa 70 % von in Salzsäure unlöslichem Anteil der Asche. Auf Grund dieser verschiedenen Angaben schien es geboten, mit den von uns zur Untersuchung benutzten Drogen Kontrollversuche vorzunehmen, wobei wir uns an die von Kroeber angewendete Technik hielten. Die bei der Aschenbestimmung erhaltene kohlefreie Asche wurde dreimal mit 25-prozentiger Salzsäure abgeraucht, jedesmal zur Trockne verdampft, hierauf mit Wasser aufgenommen und filtriert. Der auf dem aschenfreien Filter befindliche unlösliche Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen bis das Filtrat Lackmus nicht mehr rötete. Dann wurde das feuchte Filter samt Inhalt im Tiegel getrocknet, verbrannt und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Resultate :

1) stabilisierte Droge :

0,8882 g Asche ergaben 0,4690 g in Salzsäure unlöslichen Rückstand oder berechnet als Kieselsäure in lufttrockner Droge = 9,4 %
Verhältnis von Kieselsäure zu Gesamtasche = 52,8 : 100.

2) Drogenpulver des Handels :

0,7486 g Asche ergaben 0,5020 g in Salzsäure unlöslichen Rückstand oder berechnet als Kieselsäure in lufttrockener Droge = 11,8 %
Verhältnis von Kieselsäure zu Gesamtasche = 67,5 : 100.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen erschien eine ausführliche Studie von Gaudard (l. c.), in welcher auf die Fehlerquellen der oben beschriebenen Säuremethode hingewiesen wird und nach welcher die auf diese Weise ermittelten Werte für Gesamtkieselsäure stets erheblich zu hoch sind, weil beim Aufnehmen des dreimal mit Salzsäure abgerauchten Rückstandes mit Wasser die in diesem Lösungsmittel unlöslichen Oxychloride und Oxyde als Kieselsäure mit in Rechnung gesetzt werden. Dieser Fehler lässt sich nach Gaudard vermeiden, wenn man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufnimmt und auswäscht.

Ich habe deshalb zur Kontrolle mit derselben Droge, mit welcher die oben angegebene zweite Kieselsäurebestimmung ausgeführt wurde nochmals eine Bestimmung ausgeführt unter Vermeidung des genannten Fehlers und folgendes Resultat bekommen :

0,8248 g Asche ergaben 0,3487 g in Salzsäure unlöslichen Rückstand oder berechnet als Kieselsäure in lufttrockener Droge = 7,4 %

Das Verhältnis von Kieselsäure zu Gesamtasche beträgt somit nur 42 : 100 gegenüber 67 : 100 nach der Kroeber'schen Methode. Dieses Resultat bestätigt demnach die Angaben Gaudard's, der für Handelsware einen durchschnittlichen Gehalt an Kieselsäure von 7 bis 8 % angibt.

Weitere Untersuchungen über den Kieselsäuregehalt von Equisetum arvense erschienen mir nach Erscheinen der schönen Arbeit von Gaudard überflüssig.

γ) Aschebestandteile.

Zum Nachweis der Kationen wurde die Asche mit verdünnter Salzsäure digeriert und die filtrierte Lösung in folgender Weise untersucht :

In der neutralisierten Lösung gab Ammonoxalat einen in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag = Calcium.

Fällung mit Natronlauge, löslich in Ammonchlorid. Niederschlag mit Dinatriumphosphat in der mit Ammonchlorid und Ammoniak versetzten Lösung = Magnesium.

Dunkelblaue Fällung mit Kaliumferrocyanid, blutrote Färbung mit Kaliumrhodanid = Eisen.

Grüne Schmelze mit Soda und Salpeter = Mangan.

Violette Flammenfärbung, Niederschlag mit Weinsäure in der mit Natriumacetat versetzten Lösung = Kalium.

An Anionen waren vorhanden in der Asche : Cl', CO_3'', SO_4'', PO_4'''.

Da Kaliumchlorid in ansehnlicher Menge vorzukommen schien, wurde noch eine quantitative Kaliumbestimmung ausgeführt :

Zur Anwendung gelangte die von Neubauer (104) abgeänderte Finkener'sche (105) Methode, die vor der gewöhnlichen Chloroplatinatmethode den Vorteil hat, dass das Kalium neben Natrium, Magnesium und Calcium, die als Chloride und Sulfate vorliegen können, bestimmt werden kann, da nach dem Fällen des Kaliums als Kaliumchloroplatinat bei Gegenwart von Aether-Alkohol der Niederschlag reduziert und geglüht wird und die Salze aus dem Glührückstand durch Auswaschen entfernt werden. Gewogen wird das zurückbleibende Platin.

Ausführung :

Eine gewogene Menge Asche wurde mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang digeriert, filtriert und der Rückstand auf dem Filter ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun mit einem Ueberschuss von 10-prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Inhalt der Schale nicht mehr abnahm. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit 1 ccm Wasser durchfeuchtet und mit einem am Ende breitgedrückten Glasstab zerrieben. Dann setzte man 30 ccm 95-prozentigen Alkohol in Portionen von 10 ccm zu, wobei jedesmal mit dem Glasstab die Masse durchgerührt wurde. Hierauf liess man die Schale ½ Stunde lang bedeckt stehen, wobei man den Niederschlag bisweilen aufrührte. Nach dem Absitzen desselben goss man die überstehende gelbe Lösung durch einen Berliner Filtertiegel und wusch den Niederschlag durch Dekantieren mit Alkohol aus. Nachdem die Flüssigkeit farblos durch's Filter ging, spülte man den Niederschlag in den Tiegel, wusch ihn mehrere Male mit Aether aus und vertrieb den Aether durch rasches Durchsaugen von Luft. Dann bedeckte man den Tiegel mit einem Rosé'schen Aufsatz und leitete Wasserstoff durch, wobei zugleich anfänglich schwach, später bis zur beginnenden Rotglut, erhitzt wurde. Nach 25 Minuten wurde die Flamme entfernt und der Tiegel im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Hierauf wurde der graue Tiegelinhalt mit Wasser angefeuchtet, 15 Mal heisses Wasser durchgesaugt, bis die leichtlöslichen Salze vollständig ausgewaschen waren, was durch Prüfung mit Silbernitrat festgestellt wurde. Um eventuell schwerlösliche Salze zu entfernen, füllte man den Tiegel mit 5-prozentiger Salpetersäure und liess diese etwa 20 Minuten einwirken. Dann wurde abgesaugt, wieder 15 Mal mit heissem Wasser ausgewaschen und der Tiegel nach dem Trocknen samt Inhalt bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Resultat :

0,7894 g Asche ergab 0,0892 g Pt. = 0,0678 g KCl, bezogen auf Asche der Droge = 8,6 %, bezogen auf lufttrockene Droge = 1,5 %.

B) Untersuchungen über die Inhaltsbestandteile von Equisetum arvense L.

I. Aufarbeitung einer stabilisierten Droge.

Zur Bearbeitung gelangte eine im Herbst 1928 gesammelte Droge, die von der Firma A. G. vorm. B. Siegfried in Zofingen nach gegebenen Weisungen folgendermassen stabilisiert wurde: Die Pflanze wurde sofort nach dem Sammeln in möglichst frischem Zustande mit heissen Alkoholdämpfen stabilisiert, hierauf getrocknet und gepulvert.

1,5 kg dieses Drogenpulvers wurden in einem Perkolator mit Aether extrahiert. Das Perkolationsgut wurde mit Aether übergossen, 24 Stunden im Keller stehen gelassen und nach dieser Zeit der Abfluss geöffnet, so dass etwa 30 Tropfen in der Minute abflossen. Der Auszug war dunkelgrün gefärbt. Er wurde durch Destillation von Aether befreit und dieser erneut wieder als Extraktionsmittel verwendet. Die Perkolation wurde solange fortgesetzt, bis der Auszug nur noch hellgrün abfloss.

Das zurückbleibende Aetherextrakt war von salbenartiger Konsistenz und schwarzgrüner Farbe, Ausbeute = 37 g.

Das Drogenpulver wurde nun, nachdem man den noch festgehaltenen Aether mittels der Saugpumpe fast gänzlich entfernt hatte, aus dem Perkolator herausgenommen, zum Trocknen auf Papier ausgebreitet, hierauf durch Sieb III geschlagen, wieder in den Perkolator gepackt und mit Methylalkohol extrahiert. Die Perkolation wurde fortgesetzt, bis die ursprünglich dunkelgrüne Lösung nur noch schwach gefärbt ablief. Das Perkolat wurde durch Destillation auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit, wobei eine schmierige Masse von ca. 35 g zurückblieb. Beim Versetzen und Durchschütteln mit Aether entstand eine kristallinisch aussehende, weissliche Ausscheidung, die sich jedoch nach kurzer Zeit verflüssigte. Es ist dies auf das im zur Extraktion verwendeten Methylalkohol des Handels enthaltene Wasser zurückzuführen. Die dickflüssige Aether-Wassermischung wurde in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach Trennung der Schichten wurde die braune, wässerige Lösung abgelassen und im Exsikkator eindunsten gelassen, während die überstehende grüne, aetherische

Lösung vernachlässigt werden konnte, da sie nur noch etwas Chlorophyll enthielt.

Nach 24 Stunden zeigte sich in der im Exsikkator befindlichen wässerigen Lösung eine beginnende Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich unter dem Mikroskop betrachtet würfelförmig, ähnlich wie Kochsalzkristalle. Sie waren in verdünntem Alkohol in der Hitze löslich und fielen beim Abkühlen wieder aus. Die sirupöse, wässerige Lösung wurde daher mit absolutem Alkohol durchgerührt, wodurch die Kristallausscheidung vermehrt wurde. Durch scharfes Absaugen auf der Nutsche trennte man die Kristallmasse ab, wusch mit Alkohol nach und vereinigte die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurden die Kristalle gereinigt. Sie gaben am Magnesiastäbchen eine intensiv violette Flammenfärbung. In einer konzentrierten, wässerigen Lösung, der etwas Natriumazetat zugesetzt war, entstand mit Weinsäure eine feinkristallinische Fällung, besonders an den mit einem Glasstab geriebenen Stellen. Silbernitrat verursachte einen käsigen, in Ammoniak löslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Es handelte sich bei den ausgeschiedenen Kristallen also um Kaliumchlorid, Ausbeute 1,2 g.

Die braune Mutterlauge verdampfte man im Vakuum zur Trockne, wobei ein dunkler, pulverisierbarer Rückstand resultierte, der in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich war und in wässeriger Lösung mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag bildete. Da dieses Extrakt in wasserfreiem Methylalkohol unlöslich war und demnach bei der Methylalkoholextraktion nur deshalb erhalten worden war, weil der verwendete Alkohol des Handels Wasser enthielt, wurde es mit dem im nachfolgenden geschilderten wässerigen Extrakt vereinigt.

Die mit Aether und Methylalkohol ausgezogene Droge wurde nun durch Absaugen vom zurückgehaltenen Methylalkohol befreit, getrocknet und in zwei Extraktionsflaschen mit insgesamt 8 Litern Wasser, dem zur Konservierung 0,5 % Chloroform zugesetzt waren, während 3 Tagen mazeriert. Nach Abfiltrieren der wässerigen Lösung wurde das Drogengut noch einmal mit 7 Litern Chloroformwasser angesetzt. Der zweite, hellbraune Auszug wurde nach dreitägiger Mazeration mit dem ersten gemischt und 500 ccm davon zur Extraktbestimmung im Vakuum zur Trockne verdampft und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Rückstand wog genau 5 g, was, berechnet auf Droge, einem Extraktgehalt von 10 % entspricht.

Der übrige Teil des wässerigen Auszuges wurde nun mit einer zehnprozentigen Bleiazetatlösung unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses an Bleisalz gefällt. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Male der Flüssigkeit Proben entnommen, filtriert und durch Versetzen des Filtrates mit Bleiazetatlösung das Ende der Fällbarkeit festgestellt. Der zitronengelbe Bleiniederschlag wurde abgenutscht

und zuerst mit bleiazetathaltigem Wasser, später mit reinem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser vereinigte man mit dem Filtrat der Bleiazetatfällung. Den ausgewaschenen Bleiniederschlag rührte man mit verdünntem Alkohol zu einem dünnen Brei an und zerlegte ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Der schwarze Bleisulfidniederschlag wurde abgenutscht und das Filtrat durch erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Bleifreiheit geprüft. Den Bleisulfidniederschlag wusch man mit heissem, verdünntem Alkohol aus und mischte die hellgelbe Waschflüssigkeit mit dem Filtrat vom Bleisulfidniederschlag = entbleite Lösung der Bleiazetatfällung.

Diese wurde im Vakuum auf ein Volumen von etwa 150 ccm, bei einer Temperatur, die 40° nicht überstieg, eingeengt. Beim Versetzen mit konzentriertem Alkohol bildete sich eine schleimige Trübung, von der abfiltriert wurde. Das klare Filtrat wurde im Vakuum sodann weiter auf 50 ccm eingeengt und in die Kälte gestellt. Da sich auch nach mehreren Tagen keine Ausscheidung zeigte, wurde im Vakuum bis zur Trockne verdampft. Dabei wurde der Rückstand rasch schwarz und zeigte einen brenzlichen Geruch. Kristallisationsversuche mit Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigaether und Aceton waren ergebnislos. Zuletzt wurde die Masse mit Essigsäure behandelt und von etwas Ungelöstem, das seines Aussehens und der geringen Menge wegen vernachlässigt wurde, abfiltriert. Nach mehrtägigem Stehen der essigsauren Lösung in der Kälte erschienen im Wasser unlösliche Kristalle, die unter dem Mikroskop die Form langer Prismen erkennen liessen. Sie wurden mit etwas Aether auf einer Nutsche ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Es handelte sich um Calciumsulfat. 0,0411 g davon wurden hierauf im Tiegel geglüht, wobei ein Rückstand von 0,0304 g hinterblieb. Vorausgesetzt, dass die Kristalle reines $CaSO_4$, $2H_2O$ wären, müsste ein wasserfreier Glührückstand von 0,032 g zurückbleiben. Die geringe Menge (ca. 0,5 g) des erhaltenen Calciumsulfates, sowie die Tatsache, dass dasselbe in der entbleiten Bleiacetfällung aufgefunden wurde, nötigt zum Schlusse, dass dasselbe bei der Bleifällung mitgerissen worden ist.

Etwa zehn Liter des von der Bleiacetatfällung abgenutschten Filtrates wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung entbleit und der Bleisulfidniederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen. Eine Probe der bleifreien, gelben Lösung wurde auf dem Wasserbade auf ca. ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt, wobei sich nach dem Abkühlen kleine Kriställchen abschieden, die sich unter dem Mikroskop als grösstenteils wetzsteinförmig bis rautenförmig erwiesen. Das ganze entbleite Filtrat wurde deshalb im Vakuum bis auf ein Volumen von 500 ccm konzentriert und dann in eine Kristallisierschale übergeführt. Nach kurzer Zeit erschienen eine grosse Menge der erwähnten Kristalle, die abfiltriert wurden (= A 1). Das Filtrat wird im Nachfolgenden als A 2 bezeichnet.

Die Kristallmasse A 1 wurde mit wenig Alkohol rasch abgewaschen

und getrocknet. Bei Behandlung mit wenig heissem Wasser zeigte sich, dass nur ein Teil derselben in Lösung geht. Der ungelöst bleibende Teil bestand nun nur noch aus den bei der Verarbeitung der Bleiacetatfällung zum Schlusse erhaltenen abgeschnittenen Prismen. Auch im gelösten Teil schieden sich nach 24 Stunden Prismen aus. Liess man unter dem Mikroskop Schwefelsäure zufliessen, so schossen charakteristische Gipsnadeln an. Es handelt sich also offenbar um ein Calciumsalz. Auch die rote Flammenfärbung deutete auf Calcium. Eine konzentrierte wässerige Lösung gab mit Ammonoxalat einen weissen, kristallisierten, in Salpetersäure löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat, mit Silbernitrat eine in Salpetersäure unlösliche Fällung.

Um festzustellen, ob das Calciumsalz nur schwer oder teilweise unlöslich sei, wurde die Kristallmasse dreimal mit je 30 ccm kochendem Wasser behandelt, filtriert und zur Trockne verdampft. Jedesmal hinterblieb ein Rückstand von 0,05 g, was darauf deutete, dass das Salz gleichmässig schwerlöslich war. Eine konzentrierte Lösung in verdünnter Salpetersäure gab nach sorgfältiger Ausfällung des Calciums mittels Schwefelsäure, Filtrieren und Einengen mit Ammonmolybdat eine gelbe Fällung, die sich in Natronlauge auflöste. Die Substanz A 1 bestand also aus Calciumphosphat.

Das Filtrat A 2 wurde während mehreren Wochen zur Kristallisation beiseite gestellt. Es kam zu keiner nennenswerten Ausscheidung. Daher wurde die Lösung filtriert und weiter eingedampft. Es entstand eine gallertige Masse, die sich in Wasser leicht löste und mit Bleiessig einen braunen Niederschlag bildete, weshalb man die ganze Menge mit basischer Bleiacetatlösung fällte. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und der entstandene schwarze Bleisulfidniederschlag einige Male mit heissem Wasser behandelt. Die Waschwässer vereinigte man sodann mit dem Filtrat der Bleisulfidfällung, wobei sich eine schwarze Trübung bildete, die sich durch mehrmaliges Filtrieren nicht entfernen liess. Die dunkle Flüssigkeit wurde daher im Vakuum konzentriert und dann wieder filtriert, wodurch jetzt ein klares Filtrat erzielt wurde. Die Lösung zeigte auch nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator keine Ausscheidung, weshalb sie im Vakuum vollständig zur Trockne verdampft wurde, wobei jedoch genau wie bei der Bleiacetatfraktion wieder eine am Auftreten eines brenzlichen Geruches und einer schwarzbraunen Färbung kenntliche Zersetzung auftrat, sodass eine weitere Aufarbeitung als aussichtslos erschien.

Das Filtrat der Bleiessigfällung wurde wieder mit Schwefelwasserstoff entbleit und die vom Bleisulfid abgetrennte Lösung konzentriert. Es bildeten sich nach einiger Zeit farblose Kristalle, die mit 45-prozentigem Spiritus behandelt zum Teil in Lösung gingen. Der unlöslich bleibende Anteil bestand aus den schon früher gefundenen Gipsprismen. Beim Einengen der spirituösen Lösung auf dem

Wasserbade schieden sich nach einiger Zeit grosse, farblose Kristalle aus, die in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwerlöslich waren und mit Ammonoxalat eine in Salpetersäure lösliche, in Essigsäure unlösliche Fällung gaben. Es handelte sich also wieder um ein Calciumssalz, das jedoch der geringen Menge wegen nicht weiter identifiziert wurde.

2. Aufarbeitung einer Pulverdroge des Handels.

a) Vorversuche.

Da das Chlorophyll beim Verarbeiten sehr störend wirkte, wurde ein Vorversuch mit 100 g Droge angestellt, um zu erfahren, mit welchem Lösungsmittel es sich am leichtesten extrahieren liess.

Das Drogenpulver wurde in einem kleinen Perkolator zuerst mit Chloroform so lange ausgezogen, bis die abfliessende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt war. Hierauf wurden mehrere Proben der so extrahierten Droge in Reagensgläsern mit gleichen Mengen von Aceton, Essigaether, absolutem Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Aether während einer Stunde öfters geschüttelt. Dann filtrierte man ab und verglich die Intensität der Grünfärbung der verschiedenen Lösungen. Dabei zeigte sich, dass Aceton aus dem vorbehandelten Pulver am meisten Chlorophyll zu extrahieren vermag.

Demzufolge wurde in dem kleinen Perkolator nach Verdunsten des Choroforms Aceton aufgegossen und bis zur Farblosigkeit der abtropfenden Lösung perkoliert. Das nunmehr graubraune Drogenpulver wurde auf einem Papier ausgebreitet, um das Aceton vollständig verdunsten zu lassen, und hierauf in einer geräumigen Flasche mit 1,5 Litern einer Mischung von 3 Teilen Alkohol und 7 Teilen Wasser angesetzt. Nach mehrtägiger Mazeration wurde die verdünnt-spirituöse Lösung im Vakuum auf 500 ccm eingedampft, in noch warmem Zustand mit einer zehnprozentigen Bleiacetatlösung gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, mit verdünntem Alkohol angerührt und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die durch zweimaliges Auskochen des Bleisulfides mit Alkohol erhaltene Waschflüssigkeit vereinigte man mit der entbleiten Lösung, worauf man die Flüssigkeit im Vakuum konzentrierte und in den Exsikkator stellte.

Das Filtrat des Bleiacetatniederschlages wurde dann in gleicher Weise mit Bleiessig gefällt. Der zitronengelbe, schwere Niederschlag setzte sich rasch ab. Er wurde zweimal ausgewaschen, mit verdünntem Spiritus zu einem dünnen Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Auch hier wurde das ausgeschiedene Bleisulfid wieder mit verdünntem Alkohol ausgekocht und das Filtrat mit der entbleiten Lösung gemischt. Beim Zusammenbringen der Waschflüssigkeit mit der entbleiten Lösung färbte sich diese dunkel infolge Ausscheidung von kolloidalem Bleisulfid, das jedoch nach kurzem Erhitzen der Flüssigkeit abfiltriert werden konnte. Die filtrierte, hellgelbe Lösung wurde ebenfalls eingeengt und in den Exsikkator gestellt.

b) Hauptuntersuchung.

Nachdem diese Vorversuche ergeben hatten, dass die Entfernung des Chlorophylls und Fettes am vorteilhaftesten durch eine Vorextraktion mit Chloroform und eine Nachextraktion mit Aceton geschieht und dass sich das dann aus der Droge mit verdünntem Alkohol dargestellte Extrakt in einen mit Bleiacetat und einen mit Bleiessig fällbaren Teil zerlegen lässt, wurden 2 kg derselben Droge nach dieser Methode aufgearbeitet.

1) Chloroform-Extrakt.

Nach Einengen des aus 2 kg Droge erhaltenen Chloroformperkolates auf 442 g wurde mit einem abgewogenen Teil eine Extraktbestimmung ausgeführt:

16,1972 g Extrakt ergaben einen Trockenrückstand von 3,2312 g, berechnet auf Droge = 4,4 %.

Der Rest des eingeengten Chloroformauszuges wurde durch Destillation vollständig vom Lösungsmittel befreit. Das resultierende Extrakt war dunkelgrün, von salbenartiger Beschaffenheit; es hinterliess auf Papier einen bleibenden Fettfleck und wies einen stark krautartigen Geruch auf. In Spiritus war es nur zum Teil löslich.

Eine Probe wurde mit Wasserdampf destilliert zur Prüfung auf aetherische Oele. Das klare Destillat roch schwach, zeigte aber keine Oeltröpfchen, auch nicht nach Sättigung mit Kochsalz.

Die Hauptmenge des Extraktes wurde nun mit etwa 150 g 20-prozentiger alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler während 2 Stunden erhitzt, hierauf mit etwa der gleichen Menge Wasser in einen grossen Scheidetrichter gespült und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt. Die beiden Schichten trennten sich nur sehr langsam. Nach drei Tagen wurde die ätherische Lösung, die die Farbe einer Crocustinktur hatte, abgetrennt, worauf diese Ausschüttelung noch dreimal wiederholt wurde. Die vereinigten Aetherauszüge befreite man durch Destillation vom Lösungsmittel. Den orangerot gefärbten Rückstand erhitzte man nochmals mit etwas weingeistiger Kalilauge am Rückflusskühler während 20 Minuten, um etwa noch darin befindliches Fett vollständig zu verseifen. Der Inhalt des Kolbens wurde in einen Scheidetrichter gespült und nach dem Erkalten wieder dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht trennte man ab, wusch sie mit Wasser, trocknete mit entwässertem Natriumsulfat und destillierte den Aether ab. Zurück blieben grosse, kupfern schillernde Blättchen, die aus Aceton, Petroläther, Methylalkohol umzukristallisieren versucht wurden. Methylalkohol erwies sich dazu als am geeignetsten. In heissem Methylalkohol waren die Blättchen bis auf einen geringen Rückstand löslich, beim Erkalten schieden sich lange Nadeln aus. Der gesamte unver-

seifbare Rückstand wurde so dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert unter gleichzeitiger Reinigung mit Tierkohle. Die Kristalle wurden auf einem Filter gesammelt und mit wenig kaltem Methylalkohol nachgewaschen. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als von einheitlicher Form und zwar hatten sie jetzt die Gestalt sternförmiger Blättchen. Nach 48-stündigem Trocknen im Schwefelsäureexsikkator wurde eine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt. Die Substanz begann bei 72° zu schmelzen und war erst bei 94° vollständig verflüssigt.

Daher wurde noch aus Benzol umkristallisiert, wobei jedoch ziemlich viel Substanz verloren ging. Nach dem Trocknen der Kristalle wurde wieder der Schmelzpunkt ermittelt, der das eine Mal bei 73°, das zweite Mal bei 74° lag.

Schmelzpunkt und Kristallform liessen vermuten, dass die erhaltenen Kristalle aus einem Phytosterin bestanden. Zur Bestätigung wurden einige Phytosterin-Reaktionen ausgeführt.

Liebermann'sche Reaktion : Etwas Substanz wurde in warmem Essigsäureanhydrid gelöst und unter Abkühlung ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Es trat Rotfärbung ein, die nach einiger Zeit in Blau umschlug.

Liebermann-Burchhardt'sche Reaktion : Eine kleine Menge der Kristalle wurde in wenig Chloroform gelöst, mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und hierauf 2 Tropfen Schwefelsäure zugefügt. Sofort trat Grünfärbung ein.

Hesse-Salkowsky'sche Reaktion : Wenig Substanz wurde in Chloroform gelöst und mit gleichviel Schwefelsäure geschüttelt. Das Chloroform färbte sich rot, die Schwefelsäure braun und zeigte zugleich im auffallenden Licht deutliche Fluoreszenz.

Weitere Reaktionen konnten aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Die methylalkoholischen Mutterlaugen der Phytosterinkristallisation, die den orangefarbenen Farbstoff enthielten, wurden eingeengt und in den Exsikkator gestellt. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich auch nach längerer Zeit keine Kristalle mehr aus, weshalb der Methylalkohol vollständig verdunstet wurde. Zurück blieb eine schmierige Masse, die der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde.

Die nach dem Ausschütteln des Unverseifbaren im Scheidetrichter verbliebene grüne Seifenlösung wurde nochmals mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt und während einer Stunde im Kochen erhalten, um möglichst alles Fett zu verseifen. Dann wurde die dunkelgrüne, schmierige Lösung durch Erhitzen auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und zwecks Zerlegung der Kaliseifen bis zur stark sauren Reaktion mit Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde zur Gewinnung der Fettsäuren dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen, dunkelgrünen

Lösungen wusch man mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagierte, trocknete mit entwässertem Natriumsulfat und destillierte den Aether ab. Der salbenartige, durch Chlorophyll dunkelgrün gefärbte Rückstand, bestehend aus den festen und flüssigen Fettsäuren, wog 52 g.

Vor der weitern Trennung der Fettsäuren wurde zuerst die im Scheidetrichter von der Ausschüttelung der Fettsäuren verbliebene wässerige Schicht auf Glycerin untersucht.

Die hellgrüne Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Kalilauge neutralisiert und auf dem Wasserbade konzentriert, nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem Kaliumsulfat schliesslich auf wenige ccm eingeengt und der Rückstand mit einer Mischung von 3 Teilen Spiritus und 1 Teil Aether durchgerührt. Die dunkle Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt, die Kohle mit der genannten Aether-Alkoholmischung ausgewaschen und die vereinigten Filtrate in einer Porzellanschale in den Schwefelsäureexsikkator gestellt. Nach drei Tagen war der Aether-Alkohol verdunstet und in der Schale etwa 2 ccm einer sirupösen Flüssigkeit zurückgeblieben. Ein paar Tropfen derselben wurden mit Wasser verdünnt, mit 10-prozentiger Kupfersulfatlösung versetzt und dann Natronlauge zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich tiefblau, ohne Bildung eines Niederschlages.

Der Rest des Sirupes wurde in einem Reagensglas mit Kaliumbisulfat erhitzt und die entstehenden, stechend riechenden Dämpfe durch ein zweimal gebogenes Glasrohr in Wasser aufgefangen. Die wässerige Lösung reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung. Damit war das von der Spaltung der Fette zu erwarten gewesene Glycerin nachgewiesen.

Untersuchung der Fettsäuren.

Zur Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren wurde das Verfahren von Varrentrapp (106) gewählt.

Man löste das Fettsäuregemisch in möglichst wenig Alkohol und neutralisierte mit Kalilauge (Tüpfelprobe mit Phenolphtaleinpapier). Die Lösung wurde sodann erwärmt, mit einer heissen, 10-prozentigen Bleiacetatlösung versetzt und der Kolben bis zum Erkalten ständig geschüttelt. Die Bleisalze der Fettsäuren bildeten eine klebrige Masse, die sich an den Wänden des Kolbens festsetzte. Das Gefäss wurde nun eine Stunde lang in den Eisschrank gestellt, nach dieser Zeit das Wasser von der festsitzenden Bleisalzmasse abgegossen und letztere dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Abtropfen des Wassers wurde noch mit absolutem Alkohol nachgespült und nun die Bleisalze der Fettsäuren mit Aether zwecks Lösung der Bleisalze der flüssigen Fettsäuren am Rückflusskühler ausgekocht.

α) Gesättigte Fettsäuren:

Nach Abfiltrieren der ätherischen Lösung und Auswaschen mit Aether der auf dem Filter zurückgebliebenen, in Aether unlöslichen

Bleisalze der gesättigten Fettsäuren, wurden diese wieder in den Kolben zurückgebracht und mit verdünnter Salzsäure (1 Teil Salzsäure und 4 Teile Wasser) auf dem Wasserbade erhitzt. Nach halbstündigem Erwärmen liess man die Flüssigkeit erkalten und schüttelte die Fettsäuren in Aether über. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und vom Aether durch Destillation befreit. Der hellgrüne, feste Rückstand wog 4,5 g. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, wodurch der grüne Farbstoff vollständig entfernt werden konnte.

Die so gereinigten festen Fettsäuren wurden nun in 95-prozentigem Alkohol gelöst und in den Eisschrank gestellt. Nach längerem Stehen schied sich nur ein geringer Niederschlag ab. Die Lösung wurde deshalb zwecks weiterer Reinigung mit Zinkacetatlösung versetzt und die erhaltene Zinkseife mit Salzsäure zerlegt, worauf die freien Fettsäuren durch Aetherextraktion gewonnen wurden. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bestimmt, der zwischen 65 und 67° lag. Durch die verschiedenen Reinigungsversuche war die Menge so gering geworden, dass eine weitere Aufarbeitung nicht mehr möglich war. Dem Schmelzpunkte nach dürfte es sich bei der erhaltenen gesättigten Fettsäure voraussichtlich um Stearinsäure handeln.

β) Ungesättigte Fettsäuren.

Die ätherische Lösung, enthaltend die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren, wurde mit einer Mischung von einem Teil Salzsäure und 4 Teilen Wasser geschüttelt. Das Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure wurde mehrmals wiederholt, bis die wässerige Schicht nur noch schwach gefärbt war. Nach Ablassen der wässerigen Schicht wurde die ätherische Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Aether durch Destillation befreit. Die zurückbleibenden flüssigen Fettsäuren wurden sodann nach der von Baechler (107) mit Erfolg angewendeten Arbeitsweise, die eine Kombination der Methoden von Varrentrapp und Brehmer darstellt, weiter untersucht.

Zuvor wurden sie über ihr Zinksalz gereinigt, indem man die mit Kalilauge neutralisierten Fettsäuren mit einer 10-prozentigen Zinkacetatlösung fällte. Nach halbstündigem Stehen im Eisschrank konnte die überstehende Flüssigkeit von den festsitzenden Zinksalzen abgegossen werden, worauf letztere mit warmem Wasser nachgewaschen wurden. Den getrockneten, mit einigen ccm Aether rasch nachgespülten Rückstand extrahierte man hierauf durch Kochen mit Aether am Rückflusskühler. Die Zinkseife ging fast vollständig in Lösung; von dem geringen ungelösten Rückstand wurde abfiltriert, die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Aether durch Destillation befreit. Die Ausbeute betrug 17 g.

15 g der so gereinigten flüssigen Fettsäuren wurden in 120 g Eisessig gelöst und mit 250 ccm Aether gemicht. Dann wurde eine Lösung von 1 Teil Brom in 2 Teilen Eisessig unter gleichzeitiger Kühlung unter fliessendem Wasser aus einem Tropftrichter zutropfen gelassen, bis die Flüssigkeit deutlich rotbraun gefärbt war und hierauf der Kolben in den Eisschrank gestellt. Nach 24 Stunden hatte sich ein reichlicher, körniger Niederschlag abgesetzt, dessen Schwerlöslichkeit in Aether auf Hexabromstearinsäure hindeutete. Er wurde aus Chloroform umkristallisiert. Sein Schmelzpunkt lag zwischen 179° und 180°. Zur Kontrolle wurde mit reiner Hexabromstearinsäure (Schering-Kahlbaum), die den Schmelzpunkt 180° aufwies, eine Mischschmelzpunktbestimmung ausgeführt, die wieder den Wert 179°—180° ergab. Damit war bewiesen, dass die flüssigen Fettsäuren zu einem ansehnlichen Teil aus Linolensäure bestehen.

Das ätherische Filtrat von der Hexabromidfällung, enthaltend die ätherlöslichen Bromadditionsprodukte anderer ungesättigter Fettsäuren, wurde durch Destillation vom Aether befreit und in etwa 1½ Liter destilliertes Wasser gegossen. Nach längerem Stehen trat nur eine geringe Abscheidung ein, die auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen löste man in Aether, trocknete diesen mit entwässertem Natriumsulfat und destillierte den Aether ab. Der Rückstand wurde in siedendem Petroläther gelöst und in die Kälte gestellt. Nach 24 Stunden hatte sich nur eine geringe Menge von nadelförmigen Kristallen ausgeschieden, die auf einer kleinen Nutsche gesammelt wurden. Nach dem Trocknen zeigten sie einen Schmelzpunkt von 109°. Da kein Material zum Umkristallisieren mehr zur Verfügung stand, konnte nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden, ob es sich tatsächlich um die zu erwarten gewesene Tetrabromlinolsäure handelte, deren Schmelzpunkt 114° bis 115° beträgt.

Die nach dem Ausscheiden des Linolsäuretetrabromids verbleibende Mutterlauge wurde vom Petroläther befreit und zwecks Gewinnung der Oelsäure nach Rosenthaler (l. c. pag. 51) untersucht.

Die ölige, braune Masse wurde mit 10 g geraspeltem Zink und 30 ccm 90-prozentigem Alkohol während 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf abgegossen, filtriert und mit dem Alkohol, mit dem man das Zink nachgewaschen hatte, fast vollständig abdestilliert. Der Rückstand wurde in 200 ccm Wasser gegossen, dann 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zugefügt, die Lösung während 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Den Aether destillierte man ab und verseifte den Rückstand mit 10 ccm n/2 alkoholischer Kalilauge in der Wärme. Der vom Alkohol befreite Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, letzterer mit Natriumsulfat entwässert und abdestilliert. Zurück blieb eine geringe Menge eines braungelben Oeles, das folgende Reaktionen gab :

Beim Ueberschichten einer Mischung von 2 Tropfen Oel und 5 ccm Schwefelsäure mit einer 1-prozentigen alkoholischen Vanillinlösung entstand ein violettroter Ring.

1 g Oel wurde mit 5 g Salpetersäure (d = 1,4) gemischt und etwas Kupferspähne zugefügt. Nach 1½-stündigem Stehen hatte sich das Oel in eine honigdicke, weissliche Masse verwandelt (Elaidinprobe).

Diese Reaktionen bewiesen, dass es sich um Oelsäure handelt.

II) Aceton-Extrakt.

Das zwecks vollständiger Entfernung des Chlorophylls gewonnene Acetonextrakt (vergl. Vorversuche pag. 57) wurde der Vollständigkeit halber ebenfalls untersucht. Man engte es zunächst auf 350 g ein und führte mit einem Teil dieser konzentrierten Lösung eine Extraktbestimmung aus :

15,3212 g gaben 1,1381 g Trockenrückstand,
berechnet auf Droge = 1,3 %.

Alle weitern Versuche, aus dem braungrünen Extrakt einheitliche Körper darzustellen, waren erfolglos.

III) Mit 20 prozentigem Alkohol hergestelltes Extrakt.

Das mit Aceton extrahierte Drogenpulver wurde an der Luft getrocknet und dann mit 7 Litern einer mit Salzsäure angesäuerten Mischung von 3 Teilen 90-prozentigem Alkohol und 7 Teilen Wasser in einer grossen Extraktionsflasche mazeriert. Nach einigen Tagen wurde abfiltriert und der Rückstand nochmals mit 4 Litern obiger Mischung angesetzt. Nach achttägiger Mazeration wurde der Auszug mit dem ersten vereinigt und eine Extraktbestimmung ausgeführt:

28,51 g hinterliessen einen Trockenrückstand von 0,8703 g.
Berechnet auf Droge = 14,5 %.

Hierauf wurden 7 Liter des mit verdünnter Sodalösung neutralisierten Auszuges wie bei den Vorversuchen (pag. 57) nacheinander mit Bleiacetat und Bleiessig gefällt und die Niederschläge auf die dort geschilderte Weise entbleit. Das Auswaschen der Bleifällungen konnte jedoch der grossen Menge des Niederschlages und seiner lehmigen Beschaffenheit wegen nicht auf der Nutsche vorgenommen werden, sondern man musste den Niederschlag mit verdünntem Spiritus aufschwemmen, mit dem elektrischen Rührer ausrühren, die Waschflüssigkeit abfiltrieren und dies mehrere Male wiederholen.

α) Der mit Bleiacetat fällbare Anteil.

Ein Vorversuch mit einer kleinen Menge der Bleiacetatfällung hatte ergeben, dass sie in Ammoniak vollständig unlöslich war, was

auf Abwesenheit von Weinsäure und Zitronensäure deutete (cf. Rosenthaler l. c. pag. 73).

Die entbleite Hauptlösung wurde im Vakuum stark eingeengt. Durch Versuche mit kleinen Proben stellte man fest, dass sich die in ihr enthaltenen Substanzen in eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche Bariumverbindung zerlegen lassen. Man versetzte deshalb die sauer reagierende Lösung mit einer frisch bereiteten Bariumhydroxydlösung, wobei die gelbe Farbe der Flüssigkeit im Momente der Neutralisation in orange umschlug.

Von der grauen, unlöslichen Bariumverbindung wurde abfiltriert, diese ausgewaschen und zuerst das Filtrat, enthaltend die löslichen Bariumsalze, weiter untersucht.

aa) Lösliche Bariumverbindung :

Beim Einengen der gelborange gefärbten Lösung im Vakuum schied sich nach einiger Zeit eine honigfarbene, nicht deutlich kristallisierte Masse aus, die in wenig Wasser schwer, in verdünnter Säure leicht löslich war. Die wässerige Lösung derselben gab mit verdünnter Schwefelsäure einen schweren, weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat.

Die ausgeschiedene Masse wurde auf einer Nutsche gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, mit einer zur Lösung genügenden Menge Wasser versetzt und mittels Schwefelsäure zersetzt. Man liess die Schwefelsäure nur tropfenweise zufliessen und wartete jedesmal ab, ob nach dem Absitzen des Bariumsulfates auf Zusatz eines weitern Tropfens Säure in der überstehenden, klaren Lösung noch eine Trübung auftrat. Auf diese Weise gelang es, die Bariumverbindung unter Vermeidung eines Ueberschusses an Schwefelsäure zu zerlegen. Nach Abtrennung des schwefelsauren Bariums konzentrierte man die Lösung bis auf wenige ccm, schüttelte mit Aether dreimal aus, trocknete mit entwässertem Natriumsulfat und destillierte ihn ab.

Die zurückbleibende Masse wurde zweimal aus Aceton umkristalliesiert, wobei kleine, regelmässig ausgebildete Blättchen erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 1,75 g. Die jetzt fast rein weissen Kristalle lösten sich in etwa der fünffachen Menge Wasser mit saurer Reaktion. Mit Kalkwasser erhitzt entstand keine Fällung (Prüfung auf Zitronensäure), erst nach Zusatz von konzentriertem Weingeist bildete sich eine Trübung. Auch Kupfersulfat veränderte die Lösung nicht, dagegen entstand mit Bleiacetat eine weisse flockige Fällung. Ebenso verursachte Silbernitrat in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung einen zuerst flockigen, später kristallinischen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich war. Das Silbersalz wurde gewaschen, im Exsikkator während 48 Stunden getrocknet, davon eine genau gewogene Menge verbrannt und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Beim Verbrennen beobachtete man ein starkes Aufblähen der Substanz.

0,1596 g Silbersalz ergaben 0,1023 g Silber
berechnet für aconitsaures Ag : = 65,4 % Ag
gefunden : = 64,1 % Ag.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab 174°, nach nochmaligem Umkristallisieren aus konzentriertem Alkohol 182°, wobei sich jedoch die Verbindung zersetzte.

Die wässerige Lösung der Säure entfärbte Kaliumpermanganat. Die reine Säure gab noch folgende Farbreaktionen : Beim Versetzen mit Essigsäureanhydrid entstand eine tiefrote Färbung. Die eine Hälfte der roten Lösung erhitzt, verfärbte sich nach grün, um schliesslich blau zu werden. Die andere Hälfte wurde mit Wasser und Aether geschüttelt, wobei sich die aetherische Schicht blau färbte.

Aus den Reaktionen und Konstanten ergab sich, dass es sich bei der isolierten Säure um die schon früher in Equisetum festgestellte Aconitsäure handelte.

bb) Unlösliche Bariumverbindung :

Der unlösliche, graugelbe Bariumniederschlag wurde nach gründlichem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Bariumverbindung mittels Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses an Säure zersetzt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Bariumsulfates neutralisierte man das Filtrat mit Kalilauge und engte die Lösung der Kalisalze unter vermindertem Drucke ein. In der mit Essigsäure angesäuerten Lösung bildeten sowohl gesättigte Calciumsulfatlösung wie auch Calciumchlorid einen kristallisierten Niederschlag, der sich in Salpetersäure löste und nach dem Uebersättigen mit Alkali wieder ausfiel. In der neutralen Lösung entstand mit Ferrosulfat eine Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzte die neutrale Lösung ohne Schwärzung, wobei ein Gasgemisch entwich, das Kalkwasser trübte. Silbernitrat gab eine weisse, in Salpetersäure und Ammoniak leicht lösliche Fällung. Beim Ueberschichten einer Lösung von Resorcin in Schwefelsäure mit der wässerigen Lösung entstand ein blauer Ring.

Aus diesen Reaktionen folgte, dass die in der unlöslichen Bariumverbindung enthaltene Säure Oxalsäure war.

β) **Der mit Bleiessig fällbare Anteil.**

Die entsprechend den Vorversuchen (cf. pag. 57) gewonnene entbleite, hellgelbe, sauer reagierende Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Der braune, splitterig-spröde Rückstand wog 5,3 g. Er war in Wasser leicht löslich, konzentrierter Alkohol verursachte in der wässerigen Lösung eine Trübung, die sich innerhalb 24 Stunden zu einem abfiltrierbaren Niederschlag verwandelte. Dieser wurde in einer heissen Alkohol-Wassermischung gelöst und in die Kälte gestellt. Nach mehreren Wochen hatten sich nur einige Flocken

abgeschieden. Man verdampfte deshalb die Lösung nun im Vakuum vollständig zur Trockne, wobei sich der Rückstand rasch dunkel färbte, sich in Alkohol nicht mehr vollständig löste und einen brenzlichen, phenolartigen Geruch annahm. Es gelang nicht, einen einheitlichen Körper daraus zu isolieren.

γ) Das Filtrat der Bleifällungen.

Das gelbe, saure Filtrat, enthaltend die nicht mit Beiacetat und Bleiessig fällbaren Anteile des verdünnt-alkoholischen Extraktes, wurde auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Die eine Hälfte des Sirups wurde mit 90-prozentigem Spiritus bis zur Trübung versetzt und 3 Tage in den Eisschrank gestellt. Die während dieser Zeit ausgeschiedenen Kristalle wurden abgenutscht und mit wenig Alkohol gewaschen. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als vorzugsweise aus Würfeln, neben wenigen Tetraedern, bestehend. Sie waren in Wasser leicht löslich und färbten die Flamme violett. Die konzentrierte, wässerige, mit Natriumacetat versetzte Lösung gab mit Weinsäure eine reichliche, kristallisierte Fällung. Mit Ammonoxalat erhielt man einen spärlichen, in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag von Calciumoxalat. Mit Silbernitrat liess sich reichlich Cl' nachweisen. Die Kristalle bestehen also neben geringen Mengen eines Calciumsalzes hauptsächlich aus Kaliumchlorid.

Die andere Hälfte des Sirups wurde mit einem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt und am Rückflusskühler ½ Stunde lang erhitzt. Am Boden setzte sich eine krümmelige Masse ab, die in verdünntem Spiritus gelöst und mit Kohle gereinigt wurde. Die wässerige Lösung reduzierte Fehling's und Nylander's Reagens und gab nach dem Versetzen mit etwas weingeistiger a-Naphtollösung beim Ueberschichten mit konzentrierter Schwefelsäure einen violetten Ring. Das Filtrat der Bleiessigfällung enthielt also neben Salzen noch reduzierende Zucker, die vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

3. Untersuchungen an einer weitern Pulverdroge des Handels.

Zur Untersuchung gelangte ein von der Firma A. G. vorm. B. Siegfried in Zofingen zwecks Entfernung von Chlorophyll und Fett mit Aether vorextrahiertes Equisetum arvense pulv. subt. (Ernte 1929), dessen Aetherextrakt 2,4 % betrug.

I) Extraktion mit 95-prozentigem Spiritus.

2760 g dieses Drogenpulvers wurden in einem Steingutperkolator von ca. 6 Litern Fassungsvermögen mit 95-prozentigem Spiritus angesetzt. Nach 48-stündigem Stehen öffnete man den Hahn, wobei man den Abfluss so regulierte, dass in der Minute etwa 30 Tropfen abflossen. Von der dunkelgrünen, klaren Lösung wurde der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und wieder zur Extraktion verwendet. Nachdem die Flüssigkeit nur noch schwach grün gefärbt abfloss, wurde die Perkolation unterbrochen, der noch im Perkolator befindliche Spiritus abgesaugt und die vereinigten Extraktflüssigkeiten im Vakuum zur Trockne verdampft. Der splitterig-spröde, dunkelgrüne, sehr hygroskopische Rückstand wog 95 g = Extrakt I.

II) Extraktion mit 70-prozentigem Spiritus.

Das Drogenpulver wurde nun in gleicher Weise mit 70-prozentigem Spiritus extrahiert. Die abfliessende Flüssigkeit war bräunlichgrün und hinterliess nach dem Eindampfen im Vakuum nur einen geringen Rückstand von 3,5 g = Extrakt II.

III) Extraktion mit 45-prozentigem Spiritus.

Hierauf wurde die Droge mit 45-prozentigem Spiritus perkoliert und der Auszug wieder unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand betrug 1,9 g = Extrakt III.

IV) Extraktion mit 20-prozentigem Spiritus.

Im Anschluss daran wurde mit 20-prozentigem Alkohol perkoliert. Dabei resultierte ein hellbrauner, klarer, sauer reagierender Auszug, der nach dem Eindampfen im Vakuum einen Trockenrückstand von 285 g hinterliess = Extrakt IV.

Schema.

Aufarbeitung des alkoholischen Extraktes I.

Droge mit 95 % Alkohol extrahiert, im Vak. einged., Rückstand am Rückflussk. 2 × mit Aether ausgekocht.

Aetherlösung = Chlorophyll

Rückstand mit 95% Alk. ausgekocht.

Alkohollösung im Vak. einged. = I^a, mit Aether ausgekocht.

Rückstand in 45% Alk. gelöst, im Vak. konzentriert = 1^b, in Exsikk. gestellt.

Aetherlösg.

Rückst. in Alk. gel. mit Aether gefällt = Sapónin

ausgesch. Kristalle = KCl

Mutterlauge konz. = KCl

V) Extraktion mit destilliertem Wasser.

Das so mit Alkohol von verschiedener Stärke ausgezogene Drogenpulver wurde in eine Weithalsflasche übergeführt und mit 5 Litern Chloroformwasser (5 $^{0}/_{00}$) unter häufigem Umschütteln während 3 Tagen mazeriert. Der braungelbe, filtrierte Auszug lieferte nach dem Eindampfen einen Rückstand von 35 g = Extrakt V.

Untersuchung des Extraktes I.

Das sorgfältig getrocknete, grüne Extrakt wurde gepulvert und zur Entfernung des störenden Farbstoffes zweimal mit je 200 ccm Aether am Rückflusskühler ausgekocht. Die intensiv grüngefärbte, aetherische Lösung liess sich nach dem Erkalten leicht von dem nun etwas hellern, ungelösten Rückstand abgiessen. Beim Untersuchen einer Probe desselben unter dem Mikroskop sah man unregelmässige Schollen und dazwischen wohlausgebildete, kleine Würfel von der Form der schon früher gefundenen Kaliumchloridkristalle. Das im Kolben befindliche Extrakt wurde nun in gleicher Weise mit 200 ccm 95-prozentigem Alkohol am Rückflusskühler extrahiert. Der braungrüne, alkoholische Auszug wurde abgegossen und im Vakuum vollständig zur Trockne verdampft = Extrakt Ia.

Den im Kolben verbliebenen, in konzentriertem Alkohol nicht löslichen Rückstand des Extraktes I behandelte man sodann mit heissem verdünntem Spiritus (45 %), in welchem er sich bis auf einen geringen Rest vollständig löste = Extrakt I b.

Extrakt I a : Zur Reinigung wurde Extrakt I a nochmals am Rückflusskühler mit Aether ausgekocht. Nach Abgiessen der grünen Lösung schüttelte man eine Probe des getrockneten Extraktes mit Wasser, wobei sich ein starker Schaum von bienenwabenartiger Struktur bildete, der mehrere Stunden bestehen blieb. Da diese Erscheinung charakteristisch für Saponine ist, stellte man zuerst vergleichende Versuche an mit ad hoc aus den früher verarbeiteten Drogen 1 und 2 (stabilisiert und Pulverdroge des Handels) in kleiner Menge bereiteten Alkoholtrockenextrakten, die ebenfalls alle in wässeriger Lösung schäumten und damit obige Beobachtung bestätigten.

Oben genanntes Extrakt I a wurde deshalb in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss an Aether gefällt. Es fiel ein hellbrauner, zuerst feinflockiger, nach kurzer Zeit sich am Boden festsetzender und schmierig werdender Niederschlag aus, von dem die klare, grüne Aether-Alkohol-Mischung abgegossen werden konnte. Zur Reinigung wurde der Niederschlag wieder in warmem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten erneut mit Aether ausgefällt und diese Prozedur noch zweimal wiederholt. Dabei beobachtete man jedoch, dass mit zunehmender Reinheit die Löslichkeit des Niederschlages in Alkohol abnimmt. In Wasser war eine Probe des Niederschlages mit gelber

Farbe leicht löslich und bildete beim Schütteln einen starken, bestehenbleibenden Schaum. Die wässerige Lösung gab mit Ferricyankalium und Ferrichlorid sofort intensive Blaufärbung (Reaktion von Brouardel und Boutmy auf Saponine).

Mit Bleiacetat und mit Bleiessig entstanden in der wässerigen Lösung zitronengelbe Fällungen. Nach der Beobachtung Kobert's (108), dass sich Saponine aus ihren wässerigen Lösungen mit Ammonsulfat aussalzen lassen, wurde eine konzentrierte Lösung in Wasser mit einer gesättigten Ammonsulfatlösung versetzt, was eine starke Trübung zur Folge hatte. Diese wurde noch stärker beim Arbeiten in der Hitze. Die Ausscheidung liess sich jedoch nicht abfiltrieren. (Weitere Untersuchungen über das Saponin vide pag. 71.)

Extrakt I b : Die verdünnt-alkoholische Lösung wurde in den Schwefelsäureexsikkator gestellt. Nach einiger Zeit begannen sich Kristalle auszuscheiden, die nach 2 Tagen auf einer Nutsche gesammelt wurden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50-prozentigem Alkohol resultierten regelmässige, kleine Würfel, die die Flamme violett färbten, in Wasser leicht löslich waren und in der mit Natriumacetat versetzten wässerigen Lösung mit Weinsäure an den mit dem Glasstab geriebenen Stellen einen kristallisierten Niederschlag bildeten. Mit Silbernitrat entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure. Es handelte sich also bei den Kristallen um das schon früher nachgewiesene (vergl. pag. 52) Kaliumchlorid.

Aus der eingeengten ursprünglichen Mutterlauge liessen sich noch weitere Mengen desselben Stoffes gewinnen.

Extrakt II und III : Die beiden Extrakte wurden in Anbetracht ihrer geringen Menge vereinigt, in wenig Wasser heiss gelöst und mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank begann ebenfalls eine Ausscheidung von Kaliumchlorid, das auf die oben genannte Weise nachgewiesen wurde.

Extrakt IV : Es wurde in wenig warmem Wasser gelöst, filtriert und mit Alkohol versetzt, wodurch ein hellkaffeebrauner Niederschlag ausfiel, der zuerst flockig war, später sich jedoch an den Wänden des Kolbens festsetzte. Nach zwei Tagen sah man kleine, glitzernde Kristalle, die unter dem Mikroskop betrachtet sich als einheitlich wetzsteinförmig erwiesen. Sie gaben in wässeriger Lösung mit Ammonoxalat eine in Essigsäure unlösliche, in Salpetersäure lösliche Fällung. Es handelte sich also offenbar um ein Calciumsalz, das der geringen Menge wegen nicht näher identifiziert werden konnte. Die abgegossene, verdünnt-alkoholische Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeengt. Nach Entfernung des Alkohols zeigte es sich, dass die Lösung nur schwach schäumte. Bleiacetat und Bleiessig verursachten darin gelbe Niederschläge, die sich ihrer lehmigplastischen Beschaf-

fenheit wegen wieder nur sehr schwer auswaschen liessen, weshalb man auf Grund der Erfahrungen von Franzen und Helwert (109), die beobachtet hatten, dass die Bleiniederschläge nicht nur die Bleisalze der Säuren, sondern auch noch Bleiverbindungen anderer Körper, speziell auch Zucker, enthielten, nach der von den beiden Autoren angegebenen Arbeitsweise verfuhr. In die nach Abpressen der Mutterlauge zu einem dünnen Brei angerührten Niederschläge wurde ein Kohlensäurestrom durchgeleitet zur Zerlegung der Bleisalze nicht saurer Körper. Nach einer halben Stunde wurde filtriert, der Bleiniederschlag wieder gesammelt und nun in üblicher Weise entbleit. Aus den bleifreien Lösungen wurden die schon im vorigen Kapitel beschriebenen organischen Säuren gewonnen.

Extrakt V: Das mit Wasser gewonnene Extrakt stellte eine bräunliche, amorphe Masse von schwach dumpfem Geruch und etwas bitterlichem Geschmack dar. Nach dem Lösen in Wasser und Neutralisieren verursachte Ammonoxolat einen in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag von Calciumoxalat. Eisenchlorid gab eine schwache Grünfärbung. Fehling'sche Lösung wurde in der Hitze reduziert. Nach dem Veraschen eines Teiles des Extraktes konnten $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cl^{\prime}$ $SO_4^{\prime\prime}$, $CO_3^{\prime\prime}$ nachgewiesen werden. In der wässerigen Lösung verursachte Weingeist eine flockige, schleimige Ausscheidung, deren geringe Menge jedoch eine weitere Untersuchung nicht gestattete.

4. Untersuchung auf Saponin.

Da die vorstehend beschriebenen Versuche die Gegenwart eines Saponins wahrscheinlich gemacht hatten, jedoch in der Literatur bis dahin keine Angaben darüber zu finden waren, prüften wir konzentrierte, wässerige Auszüge aus Drogenmustern verschiedener Provenienz und fanden bei allen die Erscheinung des Schäumens. Um einen Anhaltspunkt über die quantitativen Verhältnisse zu bekommen, führten wir mit der mit Aether vorbehandelten Pulverdroge Schaumzahlbestimmungen aus.

Man bereitete nach Vorschrift der Pharmacopoea Helvetica IV aus einem Gramm ein 1-prozentiges Dekokt. Während des Erhitzens neutralisierte man die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch tropfenweise Zugabe von 1-prozentiger Sodalösung. Nach dem Filtrieren durch Watte und Erkalten der Lösung füllte man auf 100 ccm auf. Von dieser Lösung gab man in zehn Reagensgläser von gleicher Weite 1, 2, 3 . . . . bis 10 ccm und füllte jeweilen mit Wasser auf 10 ccm auf. Das erste Glas enthielt also ein 0,1-prozentiges, das letzte ein 1-prozentiges Dekokt. Dann wurde jedes Reagensglas je 15 Sekunden lang

in der Längsrichtung geschüttelt, 15 Minuten stehen gelassen und hierauf die Schaumhöhe abgemessen. Keines der Gläser wies die zur Berechnung der Schaumzahl nötige Schaumhöhe von 1 cm auf. Man wiederholte deshalb den Versuch mit einem 10-prozentigen Dekokt, das durch Leinwand koliert wurde. Die Resultate waren folgende :

					Schaumhöhe	Verdünnungsverhältnisse
1 ccm	Dekokt	plus	9 ccm	Wasser	= 1 cm	I : 100
2 ccm	»	»	8 ccm	»	= 1,2 cm	I : 50
3 ccm	»	»	7 ccm	»	= 1,0 cm	I : 33
4 ccm	»	»	6 ccm	»	= 0,8 cm	I : 25
5 ccm	»	»	5 ccm	»	= 0,6 cm	I : 20
6 ccm	»	»	4 ccm	»	= 0,5 cm	I : 16,6
7 ccm	»	»	3 ccm	»	= 0,5 cm	I : 14,3
8 ccm	»	»	2 ccm	»	= 0,4 cm	I : 12,5
9 ccm	»	»	1 ccm	»	= 0,4 cm	I : 11
10 ccm	»	»	0 ccm	»	= 0,4 cm	I : 10

Man erhielt also eine Schaumzahl zwischen 33 und 100. Mit steigender Konzentration nahm sie auffallenderweise ab. Wodurch diese Erscheinung bedingt wurde, war vorerst nicht ersichtlich. Eine neue Versuchsreihe mit einem ebenfalls 10-prozentigen Dekokt, das aber nach dem Kolieren durch Papier blank filtriert wurde, ergab in keinem Falle eine grössere Schaumhöhe als 0,5 cm, was zur Annahme berechtigt, dass die schäumende Substanz durch Filtration stark adsorbiert wird. Nachdem somit der Gehalt der Droge an Saponin wahrscheinlich gemacht war, versuchten wir eine grössere Menge daraufhin zu verarbeiten (vergl. auch Schema auf Seite 73).

900 g der mit Aether vorbehandelten Pulverdroge des Handels extrahierte man in einem Perkolator mit 85-prozentigem Spiritus. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein dunkelgrüner, amorpher Rückstand von 80 g (= berechnet auf Droge 9 %) zurück, der im Exsikkator aufbewahrt wurde. Eine mit Wasser geschüttelte Probe des Trockenrückstandes gab einen bleibenden, aber nicht sehr starken Schaum. Löste man das Extrakt dagegen zuerst in Methylalkohol, fällte mit Aether und löste den abfiltrierten Niederschlag in Wasser, so trat beim Schütteln starke Schaumbildung auf. Auch hier beobachtete man wieder, dass durch mehrmaliges abwechselndes Auflösen in Methylalkohol und Wiederausfällen mit Aether die Löslichkeit in Alkohol sinkt.

Das gesamte, an der Luft rasch feucht und klebrig werdende Alkoholextrakt wurde gepulvert, zur Vermeidung des Zusammenbackens mit gewaschenem und geglühtem Sand gemischt und in einem Extraktionskolben mit Aether zur Entfernung des Chlorophylls zweimal am Rückflusskühler ausgekocht. Die vereinigten dunkelgrünen, aetherischen Lösungen befreite man vom Aether durch Destillation

Schema.

900 g Droge mit Alkohol extrahiert, eingedampft. Extr. mit Sand gemischt, mit Aether ausgekocht.

Aetherlösung eingedampft, Rückstand = 15 g

Rückstand mit Aceton ausgekocht.

Acetonlösung eingedampft, Rückstand = 6,5 g

Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht.

Methyl-Alkohol-Lösung einged. = Saponin

Rückstand = Sand

und trocknete den salbenartigen Rückstand im Schwefelsäureexsikkator. Er betrug 15 g, seine Anschüttelung in Wasser schäumte kaum.

In gleicher Weise kochte man hierauf das mit Aether behandelte Alkoholextrakt zweimal mit Aceton aus. Die vereinigten Acetonauszüge ergaben einen exsikkatortrockenen Rückstand von 6,5 g. Er war wie der Aetherauszug in Wasser kaum löslich und zeigte beim Schütteln mit diesem Medium keine Schaumbildung.

Das nun vom Chlorophyll befreite Alkoholextrakt kochte man mit Methylalkohol dreimal aus, worin es sich vollständig löste. Im Kolben blieb nur der Sand zurück. Die heiss filtrierte, braune, methylalkoholische Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 200 ccm eingedampft. Da nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator sich keine Ausscheidung zeigte, verdampfte man im Vakuum zur Trockne. Das Gewicht des Rückstandes betrug 50 g.

Löste man eine kleine Menge des Trockenextraktes in wenig heissem Methylalkohol, so blieben am Boden des Reagensglases kleine würfelförmige Kristalle ungelöst zurück, die, wie die Untersuchung ergab, aus Kaliumchlorid bestanden.

Man behandelte deshalb die ganze Menge des Extraktes in der Wärme mit einer möglichst kleinen Menge Methylalkohol, filtrierte vom ungelösten Kaliumchlorid ab und verdampfte die klare Lösung wieder zur Trockne. Der Trockenrückstand wog nun 45 g = 5 % der Droge. Die Menge des Kaliumchlorides betrug 4,5 g.

Das so gereinigte Extrakt zeigte in wässeriger Lösung beim Schütteln starke Schaumbildung. Eine konzentrierte, methylalkoholische Lösung gab mit Aether eine klumpige, hellgelbe Fällung, die sich in Wasser leicht löste und ebenfalls stark schäumte. Zur Bestimmung der Schaumzahl bereitete man eine 1—prozentige wässerige Lösung, gab davon in 10 Reagensgläser, wie pag. 71 beschrieben, steigende Mengen, worauf man jeweils auf 10 ccm auffüllte, schüttelte und nach 15 Minuten die Schaumhöhe mass. Resultat :

						Schaumhöhe	Verdünnungsverhältnisse
1 ccm	Lösung	plus	9 ccm	Wasser	=	0,7 cm	1 : 1000
2 ccm	»	»	8 ccm	»	=	1,6 cm	1 : 500
3 ccm	»	»	7 ccm	»	=	2,3 cm	1 : 333
4 ccm	»	»	6 ccm	»	=	3,0 cm	1 : 250
5 ccm	»	»	5 ccm	»	=	3,2 cm	1 : 200
6 ccm	»	»	4 ccm	»	=	3,1 cm	1 : 166
7 ccm	»	»	3 ccm	»	=	3,2 cm	1 : 143
8 ccm	»	»	2 ccm	»	=	3,5 cm	1 : 125
9 ccm	»	»	1 ccm	»	=	3,6 cm	1 : 111
10 ccm	»	»	0 ccm	»	=	3,8 cm	1 : 100

Bei Berücksichtigung der Extraktausbeute zeigt ein Vergleich mit den Schaumzahlbestimmungen beim 10-prozentigen wässerigen Dekokt, dass die Schaumfähigkeit bei einer aequivalenten Menge des Methylalkoholextraktes erheblich zugenommen hat. Offenbar werden durch den Reinigungsprozess schaumhindernde Substanzen entfernt. Eine Lösung des Methylalkoholextraktes zeigt auch die Anomalie der Abnahme der Schaumhöhen bei steigender Konzentration nicht mehr, die beim 10-prozentigen wässerigen Dekokt offenbar bedingt ist durch Verunreinigungen, die bei der Darstellung des vorstehend beschriebenen Methylalkoholextraktes entfernt werden.

Da das Schaumvermögen allein einen Körper als Saponin noch nicht genügend kennzeichnet, wurde das Methylalkoholextrakt auch noch auf seine haemolytischen Eigenschaften geprüft. Zu diesem Zwecke bereitete man eine 1-prozentige Lösung des Methylalkoholextraktes in physiologischer Kochsalzlösung. Als Blutlösung diente eine 2-prozentige Aufschwemmung von gewaschenem, defibriniertem Hammelblut in physiologischer Kochsalzlösung.

5 ccm obiger Blutlösung mischte man mit 5 ccm Extraktlösung und setzte zugleich einen blinden Versuch zur Kontrolle an, indem man in einem zweiten Reagensglas zu 5 ccm der genannten Blutlösung 5 ccm physiologische Kochsalzlösung fügte. Im ersten Röhrchen waren nach 15 Stunden die Erythrocyten vollständig gelöst und die Lösung gleichmässig lackfarben, während im Kontrollröhrchen die unveränderten Blutkörperchen sich abgesetzt hatten und sich in der überstehenden, farblosen Flüssigkeit durch Schütteln wieder suspendieren liessen.

Bei einem zweiten Versuch wurden Anordnung und Konzentrationen beibehalten, nur setzte man beiden Proben 3 Tropfen einer 1-prozentigen Sodalösung zu. Nach 15 Stunden war die Haemolyse im ersten Glas noch nicht vollständig (11), während im zweiten überhaupt keine solche eintrat.

Zur Kontrolle wurde auch noch ein Versuch über die Toxizität des Saponins gegenüber Fischen durchgeführt. Zur Prüfung gelangten kleine Goldfische, als Prüfungspräparat benützte man ein aus Methylalkohollösung durch Aether gefälltes (vgl. unten) Saponin in 3 Lösungen zu 0,5 1,0 und 5,0 $^0/_{00}$ in Leitungswasser. Ein Parallelversuch mit Leitungswasser ohne Saponinzusatz diente als Kontrolle. Der in der 5-promilligen Lösung befindliche Fisch ging nach 5 Stunden zu Grunde, in den verdünnteren Lösungen war auch nach 10 Stunden eine Wirkung auf die Fische nicht festzustellen.

In Uebereinstimmung mit der niederen Schaumzahl und der verhältnismässig schwach haemolytischen Wirkung zeigt dieser Versuch, dass das Saponin aus Equisetum arvense die üblichen Eigenschaften der Saponine zwar deutlich, aber nur in geringem Masse besitzt.

Da das nach vorstehend beschriebener Methode aus Methylalkohol gewonnene Saponin noch ziemlich gefärbt war, versuchte man es noch weiter zu reinigen. Die Feststellung, dass das Rohsaponin sowohl mit Bleiacetat wie mit Bleiessig in zwei Fraktionen zerlegbar ist, schien ein Fingerzeig zu sein für die weitere Reinigung. Man fällte die Lösung von 9 g des aus Methylalkohol nach der auf Seite 72 beschriebenen Methode erhaltenen Rohsaponins zu diesem Zwecke mit einer konzentrierten, wässerigen Bleiacetatlösung und filtrierte den Niederschlag ab. Da er sich infolge seiner lehmig-plastischen Beschaffenheit nur sehr schwer auswaschen liess, wurde er mit Wasser aufgeschwemmt, ausgerührt, wieder abgenutscht und in verdünnt-alkoholischem Medium mit Schwefelwasserstoff entbleit. Den Bleisulfidniederschlag kochte man zweimal mit 45-prozentigem Spiritus aus, um eventuell adsorbiertes Saponin zurückzugewinnen, vereinigte die Waschflüssigkeiten mit der bleifreien Lösung und verdampfte im Vakuum zur Trockne.

Der amorphe, braune, 1,3 g wiegende Rückstand war mit schwach saurer Reaktion in Wasser löslich und schäumte kaum mehr. Ferrichlorid verursachte eine deutliche Grünfärbung. Ein mit einer 1-prozentigen Lösung in physiologischer Kochsalzlösung angesetzter Haemolyserversuch mit Hammelblut ergab auch nach 20 Stunden noch keine Haemolyse.

Das Filtrat der Bleiacetatfällung wurde nun mit Bleiessig gefällt. Den hellgelben, voluminösen Niederschlag rührte man mit Wasser aus und entbleite ihn in üblicher Weise. Das Bleisulfid wurde wieder zweimal ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vakuum zur Trockne verdampft. Der hellgelbe Rückstand von 4,6 g, der in Wasser leicht löslich war, aber ebenfalls kaum schäumte, wurde nach 24-stündigem Stehen im Exsikkator schwarz unter Annahme eines brenzlichen Geruches. Er löste sich nun in Wasser nicht mehr leicht. In Anbetracht der offenbar eingetretenen Zersetzung erschien ein Haemolyserversuch zwecklos.

Da aus den beiden Bleiniederschlägen kein das für das ursprüngliche Rohsaponin charakteristische Schäumen zeigender Körper hatte isoliert werden können, untersuchte man noch das Filtrat der Bleifällungen. Dabei beobachtete man die auffallende Erscheinung, dass dieses, solange es noch bleisalzhaltig war, beim Schütteln einen starken, bleibenden Schaum zu bilden vermochte, welche Eigenschaft die Lösung nach dem Entbleien jedoch vollständig verloren hatte. Auch Zusätze von Alkalien oder Säuren riefen keine Veränderung dieses Verhaltens hervor. Dasselbe war auch der Fall bei den oben genannten Bleifraktionen. Auch der Versuch, den möglicherweise durch das Bleisulfid adsorbierten schaumbildenden Körper durch Auskochen desselben wieder zurückzugewinnen, führte zu keinem Ergebnis. Der geringe, beim Eindampfen erhaltene Rückstand schäumte in wässeriger Lösung nicht.

Eine Lösung des Trockenrückstandes des entbleiten Filtrates der Bleifällungen in physiologischer Kochsalzlösung zeigte auch keine haemolytischen Eigenschaften mehr.

Aehnliche Beobachtungen über die Aufhebung der haemolytischen Eigenschaften von Saponinen bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff hat auch van der Haar gemacht, der fand, dass nach dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine wässerige Lösung von Polysciassaponin während der Dauer von 15 Minuten die haemolytische Kraft vollständig zerstört ist (111).

Um eine grössere Menge Saponin zu erhalten, wurden 2 kg Herba Equiseti arvensis pulv. (Ernte 1929) daraufhin verarbeitet. Man zog jedoch der Perkolation die Extraktion auf warmem Wege vor und wählte als Extraktionsmittel Methylalkohol, in welchem sich das Saponin als leicht löslich erwiesen hatte. Man kochte die Droge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit 5 Kilogramm Methylalkohol während 2 Stunden aus, filtrierte und destillierte den grössten Teil des Lösungsmittels ab. Die konzentrierte Lösung wurde während 2 Tagen in den Eisschrank gestellt und hierauf, da inzwischen keine Ausscheidung eintrat, zur Trockne verdampft. Der dunkelgrüne Rückstand im Gewicht von 130 g wurde mit soviel warmem Methylalkohol behandelt, dass die Salze, insbesondere Chlorkalium, ungelöst blieben und die filtrierte methylalkoholische Lösung des Rohsaponins in eiskalten Aether geträufelt. Das Saponin fiel flockig, hellgelb aus, setzte sich jedoch nach einiger Zeit am Boden des Gefässes fest, sodass die grüne Aether-Alkohollösung leicht abgegossen werden konnte. Den Niederschlag wusch man mit Aether aus, trocknete ihn im Exsikkator und prüfte eine 1-prozentige Lösung in physiologischer Kochsalzlösung mit Hammelblut auf Haemolysenwirkung :

1. Glas : 5 ccm Blutlösung plus 5 cmm 1% Saponinlösung
2. Glas : 5 ccm » » 5 ccm phys. Kochsalzlösung.

Im Glas 1 war nach 3 Stunden schon teilweise, nach 6 Stunden vollständige Haemolyse eingetreten, während Glas 2 keine Veränderung zeigte.

Eine Probe des exsikkatortrockenen Rohsaponins gab mit Schwefelsäure eine dunkelbraunrote Färbung. Silbernitratlösung und Fehling's Reagens wurden langsam reduziert. Unter dem Mikroskop waren nur unregelmässige Klumpen und Schollen zu erkennen. An der Luft zerfloss es sehr rasch wie die meisten durch Aether gefällten Saponine.

Um feststellen zu können, ob durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mittels Aether eine Reinigung des Saponins erreicht wird, wurde ein Reihenversuch angesetzt mit einer 1-prozentigen Lösung in steigenden Konzentrationen

											Hæmolyse
1)	0,5 ccm	Sap.-Lösg.	plus	4,5 ccm	phys.	NaCl	plus	5 ccm	Blut:		—
2)	1,0 ccm	»	»	4,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
3)	1,5 ccm	»	»	3,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
4)	2,0 ccm	»	»	3,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
5)	2,5 ccm	»	»	2,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
6)	3,0 ccm	»	»	2,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
7)	3,5 ccm	»	»	1,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+
8)	4,0 ccm	»	»	1,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+
9)	4,5 ccm	»	»	0,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+
10)	5,0 ccm	»	»	0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+

Vollständige Haemolyse war nach 12 Stunden erst im 7. Glase eingetreten.

Das mit Aether gefällte Saponin wurde nun 3 mal durch abwechselndes Auflösen in Methylalkohol und Wiederausfällen mit Aether gereinigt, wodurch man ein ziemlich helles Produkt erhielt, dem man die letzten Spuren grünen Farbstoffes entzog, indem man es in Wasser auflöste und so lange mit Aether durchschüttelte, bis dieser nicht mehr gefärbt wurde. Die wässerige Lösung verdampfte man im Vakuum, pulverisierte den bräunlichgelben Rückstand von 22 g. und prüfte wieder eine 1-prozentige Lösung wie oben auf ihre haemolytische Wirkung :

											Hæmolyse
1)	0,5 ccm	Sap.-Lösg.	plus	4,5 ccm	phys.	NaCl	plus	5 ccm	Blut:		—
2)	1,0 ccm	»	»	4,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
3)	1,5 ccm	»	»	3,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
4)	2,0 ccm	»	»	3,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
5)	2,5 ccm	»	»	2,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	—
6)	3,0 ccm	»	»	2,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+
7)	3,5 ccm	»	»	1,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+
8)	4,0 ccm	»	»	1,0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+
9)	4,5 ccm	»	»	0,5 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+
10)	5,0 ccm	»	»	0 ccm	»	»	»	5 ccm	»	:	+

Durch das Umfällen mit Aether gelingt es also, die haemolytische Fähigkeit etwas zu steigern, resp. nicht haemolytisch wirkende Bestandteile zu eliminieren. Dabei machte man jedoch wieder die Beobachtung, dass die Löslichkeit des Saponins in konzentriertem Weingeist durch das mehrmalige Umfällen vermindert wird. Schon bei dem vierten Male blieb ein ansehnlicher Teil des Niederschlages ungelöst zurück, der sich jedoch in verdünntem Alkohol leicht löste und denselben haemolytischen Index zeigte wie das viermal umgefällte Saponin. Mit letzterem wurde auch noch eine Schaumzahlbestimmung ausgeführt unter Verwendung einer 1-prozentigen wässerigen Lösung :

								Schaumhöhe	Verd.Verhältn.
1)	1 ccm	Sap.-Lösg.	plus	9 ccm	Wasser	=	0,4 cm	1 : 1000
2)	2 ccm	»	»	8 ccm	»	=	1,0 cm	1 : 500
3)	3 ccm	»	»	7 ccm	»	=	1,2 cm	1 : 333
4)	4 ccm	»	»	6 ccm	»	=	1,5 cm	1 : 250
5)	5 ccm	»	»	5 ccm	»	=	2,5 cm	1 : 200
6)	6 ccm	»	»	4 ccm	»	=	3,0 cm	1 : 166
7)	7 ccm	»	»	3 ccm	»	=	3,4 cm	1 : 143
8)	8 ccm	»	»	2 ccm	»	=	3,8 cm	1 : 125
9)	9 ccm	»	»	1 ccm	»	=	4,4 cm	1 : 111
10)	10 ccm	»	»	0 ccm	»	=	5,2 cm	1 : 100

Aus der Standardhöhe von 1 cm Schaumhöhe berechnet sich eine Schaumzahl von 500.

Eine Aschenbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,4312 g Saponin gaben 0,0091 g Asche = 2,1 %.

Da das Saponin von Equisetum arvense bisher noch unbekannt war, soll es mit dem Namen **Equisetonin** belegt werden.

Von den in der Literatur beschriebenen chemischen Reinigungsverfahren probierten wir zuerst trotz des früheren Misserfolges nochmals die Bleimethode, die nach Kobert (112) oft eine Trennung in saure und neutrale Saponine gestattet.

Eine konzentrierte, wässerige Lösung des durch mehrmalige Aetherfällung gereinigten Saponins (vgl. pag. 78), wurde nacheinander mit Bleiacetat und mit Bleiessig gefällt, die Bleifällungen nach dem Auswaschen entbleit, das Schwefelblei mehrmals mit Wasser und Alkohol ausgekocht und die Filtrate nach dem Neutralisieren zur Trockne verdampft (cf. pag. 76). Die braunen, amorphen Rückstände lösten sich leicht in Wasser, schäumten jedoch, damit geschüttelt nicht mehr und 1-prozentige Lösungen in physiologischer Kochsalzlösung vermochten Hammelbluterythrocyten in der gewohnten Versuchsanordnung nicht zu lösen (vgl. pag. 75).

Um die möglicherweise schädliche Wirkung des Schwefelwasserstoffs bezw. Bleisulfides zu vermeiden, entbleite man eine kleine Menge des durch Bleiacetat erzeugten Niederschlages mittels verdünnter Schwefelsäure. Dabei machte man jedoch die Feststellung, dass das Abfiltrieren vom Bleisulfat sehr schwierig ist. Zudem schäumte der Rückstand des eingedampften, bleifreien Filtrates nur noch so schwach, dass davon abgesehen wurde, eine grössere Menge des Saponins auf diese Weise zu reinigen.

Eine ebenfalls oft angewendete Methode der Reindarstellung der Saponine beruht auf ihrer Fällbarkeit mit heissgesättigter Bariumhydroxydlösung (Rochleder und von Payr, in 110, p. 71). Man fällte deshalb etwa 4 g Saponin mit Bariumhydroxydlösung, wusch den Niederschlag zuerst mit Barytwasser und nachher mit destilliertem Wasser aus, zersetzte ihn mit verdünnter Schwefelsäure unter sorg-

fältiger Vermeidung eines Ueberschusses und dampfte die von Bariumsulfat befreite Lösung im Vakuum ein. Der hellgelbe Rückstand wog 0,2 g. Er zeigte nur noch schwache Schaumbildung und wirkte nicht mehr haemolytisch. Kobert u. a. haben schon gezeigt, dass durch dieses Barytverfahren im allgemeinen die physiologische Wirkung der Saponine beeinträchtigt wird, weshalb man darauf verzichtete, die Hauptmenge des Saponins über seine Bariumverbindung zu reinigen.

Auch ein Versuch, eine weitere Reinigung des Saponins durch Dialyse zu erreichen, führte zu keinem Ergebnis, indem praktisch die gesamte Menge des verwendeten Saponins durch die Membran diffundierte.

Hydrolyse des Saponins.

Für die nachstehend geschilderten Hydrolyseversuche wurde stets ein durch mehrfaches Umfällen mit Aether in methylalkoholischer Lösung gereinigtes Saponin verwendet.

1 g Saponin wurde in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung in zwei Hälften geteilt und die eine Hälfte mit 5-prozentiger Schwefelsäure während ½ Stunde erhitzt, wobei sie sich nach einiger Zeit trübte. Hierauf neutralisierte man die hydrolysierte und die nicht hydrolysierte Lösung und erwärmte beide mit je 5 ccm Fehling'scher Lösung. Die mit Säure gekochte Lösung reduzierte die alkalische Kupfersulfatlösung sofort zu ziegelrotem Kupferoxydul, die andere erst nach einiger Zeit, wobei die Farbe des ausfallenden Niederschlages heller war.

Es war aus diesem Verhalten zu entnehmen, dass durch Behandlung mit verdünnter Säure reduzierende Verbindungen abgespalten werden, weshalb man eine grössere Menge des Saponins der Hydrolyse unterwarf.

Man erhitzte in einem Kolben 15 g Saponin mit 150 g 5-prozentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler am Wasserbad. Nach 20 Minuten begann sich die Lösung zu trüben und nach 4-stündigem Erhitzen hatte sich ein reichlicher, flockiger, dunkelbrauner Niederschlag ausgeschieden. Man unterbrach die Hydrolyse, filtrierte und erhitzte die klare Lösung weiter. Nach etwa 20 Minuten begann sie sich wieder zu trüben und nach 4 Stunden hatte sich nochmals eine ansehnliche Menge eines braunen Niederschlages ausgeschieden, der abfiltriert und mit dem ersten vereinigt wurde. Das klare, hellbraune Filtrat wurde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler wieder weiter erhitzt, wobei es sich nach einiger Zeit von neuem trübte, ohne dass sich jedoch die Trübung im Verlaufe einiger Stunden zu einem Niederschlage verstärkte, weshalb man die Hydrolyse unterbrach und die aromatisch riechende Flüssigkeit filtrierte.

Das mit Wasser ausgewaschene, darin unlösliche Spaltungsprodukt des Saponins behandelte man nun analog dem Vorgehen von

Dafert und Kalman (113) bei der Untersuchung des Senegins mit 2½-prozentiger alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler während 2 Stunden, wobei es sich bis auf einen geringen Rückstand löste. Die filtrierte, alkoholische Lösung versetzte man sodann in einer Porzellanschale mit Wasser und dampfte den Alkohol ab, wodurch das Sapogenin als braune, flockige Masse zur Abscheidung gebracht wurde. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit destilliertem Wasser wog das exsikkatortrockene Sapogenin 1,5 g. Es war löslich in Weingeist und Eisessig. Aus der Lösung in konzentriertem Alkohol schieden sich nach dem Einengen und Stehen im Eisschrank bis zu 0,5 cm lange, weisse Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 74 ° zeigten.

Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Eisessig warm gelöst und mit heissem destilliertem Wasser versetzt, wodurch das Sapogenin in Form eines feinkristallinischen Niederschlages ausfiel. Nach nochmaligem Auflösen in Essigsäure und Wiederausfällen mit heissem Wasser wurde er abfiltriert und getrocknet. Das gelblich-weisse Pulver zeigte einen Schmelzpunkt von 71 °.

Die Elementaranalyse des kristallisierten Sapogenins ergab folgendes Resultat :

4,700 mg. Substanz lieferten 11,925 mg. CO_2 und 4,38 mg. H_2O
Der Rückstand betrug 0,007 mg.

Daraus berechnet sich der Gehalt an C = 69,30 %
Gehalt an H = 10,36 %
Gehalt an O = 20,34 %

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gaben 0,270 mg. Substanz in 3,150 mg Kampfer eine Depression von 7,9°, woraus sich ein Molekulargewicht von 435 berechnet. Infolge Dunkelfärbung der Kampferschmelze war der Schmelzpunkt nicht ganz scharf zu erkennen.

Auf Grund dieses Molekulargewichtes ergibt sich als wahrscheinliche Bruttoformel :

$$C_{27} H_{48} O_6$$

Als Aglykon des Equisetonins soll es als **Equisetogenin** bezeichnet werden.

Untersuchung der Zuckerspaltlinge.

Zur Untersuchung der Zucker versetzte man die schwefelsauren Hydrolysenfiltrate in einer Porzellanschale mit einem Ueberschuss von Bariumkarbonat und dampfte unter ständigem Umrühren zur Trockne ein. Nach dem Pulverisieren der graugelben Masse zog man sie am Rückflusskühler dreimal mit 90-prozentigem Alkohol aus und dampfte die vereinigten, gelben Lösungen zur Sirupkonsistenz ein. Die Ba-

riumsalzmasse wurde zur Prüfung auf Glukuronsäure getrocknet und aufbewahrt.

Den gelblichen Zuckersirup kochte man nochmals mit 95-prozentigem Alkohol, filtrierte und dampfte die Lösung nach dem Klären mit Tierkohle wieder ein. Sie war nur noch schwach hellgelb gefärbt und löste sich klar in Wasser. Fehling's und Nylander's Reagens wurden reduziert und nach Zusatz von weingeistiger α-Naphtollösung entstand beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure ein violetter Ring.

Prüfung auf Pentosen.

a) Phloroglucin-Reaktion nach **Wheeler** und **Tollens** (114, p. 187) : Gleiche Teile Salzsäure (d = 1,19) und Wasser wurden mit etwas mehr Phloroglucin versetzt, als sich darin löste und mit dem Zukkersirup erhitzt. Es trat eine kirschrote Färbung auf.

b) Orcinreaktion nach **Bial** (114, p. 187) : Beim Erhitzen mit Bial's Orcinragens entstand eine schmutziggrüne Färbung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Amylalkohol geschüttelt, in welchem sich der grüne Farbstoff löste.

c) Beim Versetzen einer zum Kochen erhitzten Mischung von Anilin und Eisessig mit einigen Tropfen Zuckerlösung und etwas konzentrierter Salzsäure entstand eine leuchtend rote Färbung.

Nachdem durch diese Reaktionen die Gegenwart der Pentosen nachgewiesen war, wurde eine kleine Menge der Zuckerlösung mit 12½-prozentiger Salzsäure destilliert. Im Salzsäuredestillat wurde Furfurol durch folgende Reaktionen nachgewiesen :

a) Mit einer Lösung von Anilin in Eisessig entstand eine purpurrote Färbung.

b) 5 ccm Sesamöl und 10 ccm rauchende Salzsäure mit dem Salzsäuredestillat geschüttelt ergab eine deutliche Rotfärbung der wässerigen Schicht.

Prüfung auf Methylpentosen.

Beim Erwärmen mit Aceton und rauchender Salzsäure zeigte die Zuckerlösung nur eine schwache Rotfärbung, die sofort wieder verschwand.

Im Salzsäuredestillat konnte weder durch die Phloroglucinreaktion nach Votocek (114, p. 146) noch durch die Acetonreaktion nach Rosenthaler (114, p. 146) Methylfurfurol nachgewiesen werden, so dass auf Abwesenheit von Methylpentosen geschlossen werden konnte.

Prüfung auf Hexosen.

a) Gärprobe : Eine kleine Menge der Zuckerlösung wurde mit Hefe angerührt und im Einhornkölbchen in den Brutschrank (37°) ge-

stellt. Es trat nach kurzer Zeit eine starke Kohlensäureentwicklung auf, so dass die Flüssigkeit nach 3½ Stunden durch die Kohlensäure vollständig aus dem geschlossenen Schenkel verdrängt war, während ein gleichzeitig angesetzter Kontrollversuch mit einer Aufschwemmung von Hefe in destilliertem Wasser keine Gasentwicklung zeigte.

b) Ketosenreaktion nach Pieraerts (115, p. 87): Ausgeführt mit der Ost'schen Lösung. 1 ccm Saccharidlösung plus 10 ccm Reagens während 1½ Stunden im Wasserbade bei 37° lieferte einen roten Niederschlag von Kupferoxydul, während ein Kontrollversuch mit Glukose in derselben Zeit nicht reduziert wurde.

c) Ketosenreaktion nach Seliwanoff-Weehuizen (115, p. 96): Das Reagens (alkoholische Salzsäure) wurde frisch bereitet und eine kleine Menge Sirup durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Wasser vollständig befreit. Nach dem Vermischen der alkoholischen Salzsäure mit dem Zucker und einigen Resorzinkristallen trat augenblicklich eine dunkelkirschrote Färbung ein.

d) Die Schleimsäurereaktion nach Kent-Tollens (115, p. 103) auf Galaktose fiel negativ aus.

Nachdem die gleichzeitige Anwesenheit einer Pentose und einer Hexose bewiesen war, wurde versucht, diese zu identifizieren:

Mit Fischer's Phenylhydrazinreagens wurde ein Osazon gebildet, dieses auf einer Nutsche mit Wasser von 50° ausgewaschen zur Lösung des Pentosephenylosazons und das auf dem Filter ungelöst bleibende Osazon aus 70-prozentigem Alkohol umkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren betrug der Schmelzpunkt 205°, nach nochmaligem Umkristallisieren 207° (Glukose- oder Fructosephenylosazon).

Sodann wurde eine gewisse Menge der Zuckerlösung durch Vergärung von der Hexose befreit und nach dem Filtrieren wieder ein Phenylosazon gebildet. Dieses zeigte nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 158° und 161°.

Ferner stellte man ein Bromphenylosazon dar, das den Schmelzpunkt 181° zeigte, während ein aus l-Arabinose gewonnenes Bromphenylosazon den Schmelzpunkt 183° aufwies. Eine Mischschmelzpunktbestimmung der beiden Osazone ergab 180°, wobei die Masse vor dem Schmelzen zusammensinterte.

Die vor Vergären der Hexose festgestellte Linksdrehung im Polarisationsapparat war nach erfolgter Vergärung fast vollständig verschwunden.

Als Zuckerspaltlinge des Equisetonins konnten somit **Arabinose** und **Fruktose** nachgewiesen werden. Zu quantitativen Bestimmungen reichte das Material nicht aus.

Zur Prüfung auf Glukuronsäure wurde die bei der Neutralisation der sauren Hydrolysenfiltrate mit Bariumkarbonat erhaltene, mit Alkohol ausgezogene (cf. pag. 81) graue Masse mit Wasser extra-

hiert. In der filtrierten Flüssigkeit wurde das Bariumsalz mittels Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses an Säure ausgefällt, filtriert, das Filtrat im Vakuum zum Sirup eingeengt, mit konzentriertem Alkohol ausgekocht und nach dem Klären mit Tierkohle wieder konzentriert. Damit wurde die Naphtoresorzinreaktion nach Neuberg und Saneyoshi (115, pag. 55) ausgeführt, die negativ ausfiel.

5. Prüfung anderer Equisetum-Arten auf Saponingehalt.

Um festzustellen, ob das Vorkommen des in Equisetum arvense gefundenen Saponins auf diese Species beschränkt ist oder ob andere Schachtelhalmarten auch saponinhaltig sind, wurden je 25 g Equisetum limosum, silvaticum und maximum mit Methylalkohol am Rückflusskühler heiss extrahiert. Die filtrierten Auszüge wurden zur Trockne verdampft, mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt. Die gelben Aetherfällungen wurden durch mehrmaliges Auflösen in Methylalkohol und Wiederausfällen mit Aether gereinigt. Die hellgelben Niederschläge waren mit Ausnahme des aus Equisetum silvaticum erhaltenen, der eine trübe Lösung gab, in Wasser sehr leicht löslich, erzeugten damit geschüttelt einen bleibenden Schaum und waren wie das Saponin aus Equisetum arvense sehr hygroskopisch.

Vergleichshalber wurde mit je einer 1-prozentigen Lösung der drei Saponine eine Schaumzahlbestimmung ausgeführt, die folgende Resultate lieferte :

							Schaumhöhe in cm :		
							limos.	maximum	silvatic.
1 ccm	Sap.-Lösg.	plus	9 ccm	Wasser	=		0,4	0,5	0,4
2 ccm	»	»	8 ccm	»	=		0,5	0,6	0,7
3 ccm	»	»	7 ccm	»	=		0,7	0,8	0,9
4 ccm	»	»	6 ccm	»	=		0,9	1,2	1,4
5 ccm	»	»	5 ccm	»	=		1,3	1,5	1,6
6 ccm	»	»	4 ccm	»	=		1,6	1,8	2,0
7 ccm	»	»	3 ccm	»	=		1,9	2,2	2,4
8 ccm	»	»	2 ccm	»	=		2,4	2,5	2,9
9 ccm	»	»	1 ccm	»	=		2,8	3,1	3,3
10 ccm	»	»	0 ccm	»	=		3,4	3,5	3,7

Ebenso wurde mit je einer 1-prozentigen Lösung des Saponins der drei verschiedenen Arten in physiologischer Kochsalzlösung ein Haemolyseversuch in der weiter oben (pag. 75) beschriebenen Weise angestellt. Dabei vermochten die Saponinlösungen von Equisetum limosum und maximum die Blutkörperchen innerhalb 9 Stunden

zu lösen, während diejenige von Equisetum silvaticum beim Vermischen mit der Blutlösung einen Niederschlag bildete, ohne dass innert üblicher Frist Haemolyse eintrat. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten war nicht zu erkennen.

6. Prüfung auf Alkaloide.

Obschon Lohmann (vgl. pag. 42), der in Equisetum palustre und Equisetum silvaticum Alkaloide aufgefunden hatte, in Equisetum arvense keine solchen nachweisen konnte, wurde doch eine diesbezügliche Untersuchung der Droge durchgeführt, weil man feststellte, dass ein konzentrierter, wässeriger Auszug derselben mit Mayers Reagens eine schwache Trübung gibt. Zur Prüfung auf Alkaloide benützte man zunächst den Teil des im vorstehenden Abschnitt geschilderten verdünnt-alkoholischen Extraktes, der nicht durch Bleifällungen aufgearbeitet worden war. Den noch etwa 2 Liter betragenden Anteil desselben engte man im Vakuum auf etwa 150 ccm ein. Nach dem Filtrieren wurde eine mit Salzsäure angesäuerte Probe im Reagensglas mit Mayers Reagens versetzt. Es bildete sich eine deutlich wahrnehmbare Trübung, ebenso verursachten auch Goldchlorid und Platinchlorid schwache Trübungen.

Etwa 50 ccm des konzentrierten Auszuges wurden nun mit Ammoniak alkalisch gemacht, dreimal mit Aether ausgeschüttelt, die vereinigten Aetherauszüge mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und vom Aether durch Destillation befreit. Der Rückstand bestand aus einigen braunen, öligen Tropfen, die nach dem Ansäuern mit Salzsäure starke Trübungen mit den oben genannten Alkaloidreagenzien gaben.

Die im Scheidetrichter gebliebene, alkalische, wässerige Schicht wurde nun in gleicher Weise dreimal mit Chloroform durchgeschüttelt. Die Mischung musste bis zur vollständigen Trennung der beiden Schichten 24 Stunden stehen gelassen werden. Das Chloroform wurde analog wie der Aether getrocknet, filtriert und abdestilliert und der geringe, gelbe, ölige Rückstand nach dem Aufnehmen mit etwas salzsäurehaltigem Wasser mit Mayers Reagens versetzt. Die entstandene Trübung war stärker als die des Rückstandes vom Aetherauszug.

Um mehr Material zu bekommen, setzte man 800 g. einer frisch bezogenen, gepulverten Droge des Handels in einer geräumigen Flasche mit 5 Litern 30-prozentigen Alkohols, dem 2 % Weinsäure zugesetzt waren, an und rührte mit dem elektrischen Rührer während 24 Stunden aus. Nach dem Abfiltrieren wurde das Drogenpulver nochmals mit 3 Litern der genannten Mischung extrahiert.

Die vereinigten, filtrierten Auszüge wurden unter vermindertem Druck auf einen Liter eingeengt und in einen grossen Scheidetrichter

gebracht. Beim Alkalischmachen mit Ammoniak vertiefte sich der Farbton der Lösung, wobei gleichzeitig eine Trübung auftrat. Nach dem Durchschütteln der Lösung mit Aether trennten sich die beiden Medien auch nach Zusatz von etwas Alkohol nicht mehr vollständig, weshalb mit Kochsalz gesättigt wurde. Nach 24 Stunden konnte die aetherische Schicht abgetrennt werden. Sie war schwach gelb gefärbt und eine auf dem Wasserbad eingedampfte Probe gab nach dem Ansäuern mit Mayers Reagens eine deutliche Trübung. Das Ausschütteln mit Aether wurde noch zweimal wiederholt, worauf man die vereinigten, filtrierten Aetherauszüge auf etwa 150 ccm einengte.

Zur Abtrennung von mitgelöstem Fett etc. wurde die Aetherlösung dreimal mit 1-prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt, die saure, wässerige Lösung wieder alkalisch gemacht und nun wieder in Aether übergeschüttelt. Die so gereinigte Lösung wurde gewaschen, getrocknet und der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert.

Der geringe gelbe, dickflüssige, alkalisch reagierende Rückstand wies einen intensiven, nikotinähnlichen Geruch auf. Er wurde in den Vakuum-Exsikkator gestellt, um letzte Reste von Aether zu entfernen. Am nächsten Tage war die Masse fest. Sie wurde mit wenig salzsaurem Wasser aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst blieb. Die klare Lösung gab mit Mayers Reagens, mit Pikrinsäure, Jodjodkalium und Goldchlorid deutliche Trübungen.

Die geschilderten Versuche zeigen, dass Equisetum arvense zweifellos eine aus alkalischer Lösung in Aether übergehende Base enthält. Deren Menge ist aber so klein, dass ausserordentliche Quantitäten der Droge erforderlich wären, um ein für die nähere Untersuchung notwendiges Quantum daraus isolieren zu können, weshalb man sich hier mit der Feststellung des Vorhandenseins eines alkaloidartigen Körpers begnügen musste.

Zur Prüfung auf flüchtige Alkaloide wurden 100 g der Pulverdroge in einem Extraktionskolben mit frisch bereiteter Kalkmilch angerührt und sodann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in Wasser aufgefangen. Nach 30 Minuten wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat untersucht. Die eine Hälfte wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und im Vakuum eingeengt. Eine Probe der konzentrierten Lösung wurde durch Mayers Reagens nicht verändert. Die andere Hälfte des Destillates schüttelte man mit Aether aus, trocknete und destillierte ihn ab. Ein Rückstand konnte nicht festgestellt werden.

Prüfung von Equisetum variegatum und Equisetum maximum auf Alkaloide.

Der Vollständigkeit halber wurden auch noch zwei weitere Equisetum-Arten auf Alkaloide geprüft.

40 g Herba Equiseti variegati wurden mit 250 g Wasser, in dem 5 g Weinsäure gelöst waren, während ½ Stunde auf dem Wasserbad

erwärmt und hierauf 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Sodann filtrierte man ab, machte die Lösung mit Ammoniak alkalisch, schüttelte mit Aether aus und destillierte ihn nach Filtrieren der Lösung ab. • Der geringe Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Mayer's Reagens geprüft. Es trat keine Trübung ein.

In ähnlicher Weise mazerierte man 20 g Equisetum maximum mit 0,1-prozentiger Salzsäure. Die filtrierte Lösung wurde ebenfalls nach dem Alkalischmachen mit Aether ausgeschüttet und der Aether abdestilliert. Auch hier reagierte der minimale Rückstand nicht mit Mayer's Reagens.

LITERATUR.

104) Neubauer, Zeitschrift für analytische Chemie 1900, Bd. 39, pag. 485.

105) Treadwell, F. P., Lehrbuch der analytischen Chemie II. Bd., 1907, pag. 41.

106) Rosenthaler, L., Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung, 2. Aufl., pag. 49.

107) Baechler, L., Chem. Untersuchungen über die Früchte von Crataegus oxyacantha L., Dissert. Basel 1927, pag. 46.

108) Kobert, R., Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, pag. 20.

109) Franzen und Helwert, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 122, 1922, pag. 48.

110) Kofler, die Saponine, Wien 1927, pag. 139.

111) Van der Haar, in Kofler : die Saponine, vide 110.

112) Kobert, R., Biochemisches Handlexikon von Abderhalden 1912, Band 7, p. 146.

113) Dafert, O. und Kalman, E., Ueber das Senegin und seine Spaltungsprodukte, Pharmaceutica Acta Helvetiae No 5/6 1930, p. 71.

114) Rosenthaler, L., Der Nachweis organischer Verbindungen, II. Aufl., 1923, pag. 187.

115) van der Haar, Dr. A. W., Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide etc., Berlin, 1920.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Historisches : Die Verwendung von Equisetumarten als Heilpflanzen in historischer Zeit wird chronologisch geschildert. Das Studium der einschlägigen Literatur zeigt, dass es vorläufig noch unentschieden bleiben muss, ob und welche Equisetumspezies im Altertum medizinische Verwendung fand, da die «Hippuris» der Antike offenbar mehr ein Sammelbegriff für eine Gruppe von Pflanzen mit ähnlichem, morphologischem Habitus als eine Bezeichnung für eine bestimmte Spezies im heutigen Sinne darstellt.

Im Mittelalter werden dann schon verschiedene Arten von Equisetum unterschieden und teilweise in den bekannten Kräuterbüchern beschrieben. Auch ihre medizinische Verwendung und ihre Wirkung wird in der Literatur eingehend geschildert, so dass man daraus den Eindruck erhalten muss, das Zinnkraut müsse sich in jener Zeit beträchtlicher Wertschätzung erfreut haben. Das ausgehende Mittelalter und die Neuzeit dagegen wenden sich in auffallender Weise von der Droge ab, die dementsprechend von da an bis in die neueste Zeit in der Schulmedizin ein ausgesprochenes Mauerblümchendasein fristet. In einem besonderen Abschnitt wird die Beherbergung der verschiedenen Equisetumarten in den Arzneibüchern zusammengestellt.

Die historische Seite erfährt weiterhin eine Bearbeitung nach der landwirtschaftlichen und haushaltungstechnischen Richtung hin. Darin wird gezeigt, dass die Frage der Giftigkeit bezw. Schädlichkeit verschiedener Equisetumarten ein Problem ist, das seit alten Zeiten die Landwirtschaft und späterhin die Agrikulturchemie beschäftigt hat, ferner, dass das Zinnkraut in früherer Zeit eine unvergleichlich bedeutendere Rolle gespielt hat als Reinigungsmittel für Zinngeschirr u. s. f.

II. Etymologisches : Die seit dem Altertum in den verschiedensten Sprachen gebräuchlichen Bezeichnungen für die Droge werden zusammengestellt und besonders auch die verschiedenen schweizerischen Mundartwörter dafür erwähnt. Die dafür in Verwendung befindlichen Namen nehmen zum Teil Bezug auf das Aussehen der Pflanze, zum Teil auf ihre Härte und Rauhheit bezw. auf die sich daraus ergebende Benützung als Polier- und Reinigungsmittel.

III. Botanisches und Pharmakobotanisches : Das Kapitel umfasst neben einem auch in historischer Beziehung erläuterten Abschnitt über die Systematik der Equisetumarten deren kurze morphologische Charakterisierung unter besonderer Berücksichtigung der für Equisetum arvense L. in der neuen Pharmacopoea Helvetica ed. V. gegebenen,

weiterhin werden die anatomischen Verhältnisse der Ganzdroge und des Pulvers, soweit sie für letztere Droge im Arzneibuch und in der pharmakognostischen Literatur berücksichtigt sind, beschrieben.

IV. Die medizinische Verwendung der Droge und ihre Wirkung :

a) Literarisches : Unter Bezugnahme auf den historischen Teil der Arbeit wird zunächst die medizinische Verwendung von Herba Equiseti kurz erläutert. Daran schliesst sich eine referierende Uebersicht über die moderne medizinische allopathische und homöopathische Literatur der Droge unter besonderer Berücksichtigung der neueren Kieselsäuretherapie, sowie eine Betrachtung über deren Verwendung in der Volksmedizin. Das Studium des einschlägigen Schrifttums zeigt, dass die moderne Pharmakologie mit Herba Equiseti als Diureticum noch nicht viel anzufangen weiss.

b) Selbstversuche über die diuretische Wirkung von Herba Equiseti : Um noch ein persönliches Bild von der harntreibenden Wirkung erhalten zu können, hat der Verfasser einen Selbstversuch unternommen, indem er während mehrerer Tage, an welchen er qualitativ und quantitativ dieselbe Nahrungs- und Flüssigkeitsmenge aufnahm, bestimmte Mengen eines im Vakuum hergestellten Trockenextraktes aus Equisetum arvense per os zu sich nahm und jeweilen die ausgeschiedenen Harnmengen in 24 Stunden mass. Irgend eine Steigerung der Diurese liess sich an keinem Tag feststellen, so dass also offenbar eine diuretische Wirkung auf den gesunden Organismus nicht angenommen werden kann. Inwiefern solche auf den kranken Körper vorliegen, müssten entsprechende klinische Versuche zeigen.

V. Pharmakochemischer Teil :

a) Aeltere Untersuchungen : Die bisher vorliegenden chemischen Untersuchungen über Herba Equiseti sind, abgesehen von einigen neueren Arbeiten über die Aschenbestandteile, insbesondere über den Gehalt an Kieselsäure, ältern Datums. Zum Teil befassen sie sich auch lediglich vom landwirtschaftlichen Standpunkt aus mit der Giftwirkung der verschiedenen Equisetumarten auf das Weidevieh und sind daher ohne Belang für das in dieser Arbeit besonders berücksichtigte Equisetum arvense. Als Inhaltsbestandteile des letzteren ist, abgesehen von den Mineralbestandteilen, an chemisch wohl definierten Inhaltsstoffen bisher einzig die Akonitsäure bekannt geworden.

b) Eigene Untersuchungen : Zur Bearbeitung gelangte sowohl stabilisiertes Equisetum arvense als auch Handelsdroge, für bestimmte Spezialuntersuchungen (Alkaloide, Saponin) wurden auch andere Equisetumarten herangezogen.

A) Zunächst wurden einige allgemeine Bestimmungen, wie solche des Feuchtigkeits-, Extrakt-, Asche- und Kieselsäuregehalts ausgeführt. Man fand :

1. Feuchtigkeit:

Feuchtigkeitsgehalt lufttrockener Handelsdroge = 7,6 % i. M.
Feuchtigkeitsgehalt selbstgesammelter Droge = 8,1 %

2. Extraktgehalt:

Wässeriges Totalextrakt, bestimmt nach Ph. H. IV. .... = 22,6 %
Wässeriges Totalextrakt, bestimmt durch Auskochen .. = 24,3 %
Alkoholisches Totalextrakt, bestimmt durch Auskochen .. = 6,6 %

3. Aschegehalt:

Stabilisierte Droge (lufttrocken) ..... = 17,8 %
Ganze Handelsdroge (lufttrocken) ..... = 16,8—17,6 %
Als Pulver bezogene Droge (lufttrocken) ..... = 16,1 %
Asche des wässerigen Totalextraktes der stabilisierten Droge, bezogen auf Droge ..... = 8,8 %

4. Kieselsäuregehalt:

Drogenpulver des Handels (unter Berücksichtigung der von Gaudard erwähnten Fehlerquelle) ..... 7,4 % SiO_2

B) **Aschenbestandteile:** Qualitativ wurden in der Asche nachgewiesen: K', Ca', Mg'', Fe'', Mn'', Cl', CO_3'', SO_4'', PO_4''', SiO_2.

Der hohe Gehalt der Droge an Kaliumchlorid liess eine quantitative Bestimmung dieses Salzes wünschenswert erscheinen. Es wurde gefunden: 8,6 % KCl, bezogen auf Totalasche oder 1,5 %, bezogen auf lufttrockene Droge.

C) Um beim Lagern der Droge möglichen Fermentwirkungen vorzubeugen, wurde zunächst ein im Frischzustand mit heissen Alkoholdämpfen stabilisiertes Equisetum arvense einer chemischen Bearbeitung unterworfen. Die getrocknete und gepulverte Droge wurde der Reihe nach mit Aether, Methylalkohol und Chloroformwasser extrahiert und die letzten beiden für sich untersucht.

1) Das Methylalkoholextrakt (ca. 2,5 %) enthielt reichlich Kaliumchlorid. Der Rest wurde mit dem Wasserextrakt vereinigt.

2) Das wässerige Extrakt (ca. 10 % Ausbeute) wurde mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Bleiniederschlag konnten beträchtliche Mengen von Calciumsulfat isoliert werden, aus dem mit Bleisalz nicht fällbaren Anteil ausser solchem auch Calciumphosphat. Eine weitere Zerlegung mit Bleiessig ergab die Anwesenheit eines beim Erwärmen in konzentrierter Lösung sich unter Auftreten eines brenzlichen Geruches mit schwarzer Farbe zersetzenden Körpers, der jedoch nicht gefasst werden konnte.

D) Ein Drogenpulver des Handels wurde zuerst mit Chloroform, dann mit Aceton und schliesslich mit verdünntem Alkohol extrahiert.

1) Das Chloroform-Extrakt (Ausbeute 4,4 %) enthielt kein aetherisches Oel, dagegen wesentliche Mengen von Fett. Dieses wurde nach Abtrennen des Chlorophylls näher untersucht. Es erwies sich als Glyzerid. An Fettsäuren konnte Stearinsäure wahrscheinlich gemacht, Linolensäure und Oelsäure identifiziert werden. Der unverseifbare Anteil enthält ein Phytosterin vom Schmelzpunkt 73—74°.

2) Aus dem Aceton-Extrakt (Ausbeute 1,3 %) konnten keine einheitlichen Substanzen gewonnen werden.

3) Das mit 20-prozentigem Alkohol hergestellte Extrakt (Ausbeute 14,5 %) wurde in einen mit Bleiazetat und einen mit Bleiessig fällbaren Teil zerlegt. In der Bleiazetatfraktion wurden Akonitsäure und Oxalsäure gefunden, im Bleiessiganteil war wieder die oben erwähnte, auch bei schonendster Behandlung nicht fassbare, zersetzliche Substanz nachweisbar. Im mit Bleisalzen nicht fällbaren Teil des Extraktes konnte neben Kaliumchlorid die Gegenwart von reduzierenden Zuckern nachgewiesen werden, die nicht näher untersucht wurden.

E) Eine sukzessive Extraktion einer mit Aether vorextrahierten Droge mit Alkohol von fallender Konzentration und schliesslich mit Wasser machte die Gegenwart eines Saponins wahrscheinlich. Dementsprechend konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen im Wesentlichen darauf, dieses sicher nachzuweisen und womöglich zu fassen.

F) **Nachweis und Isolierung des Saponins aus Equisetum arv. :**

Zwecks Nachweis des vermuteten Saponins wurden sowohl mit Dekokten als auch mit durch Aetherfällung, Aceton- und Methylalkoholextraktion gereinigtem Alkoholextrakt Schaumzahlbestimmungen, mit letzterem auch Haemolyseversuche und Untersuchungen über die Toxizität für Fische durchgeführt. Die Versuche zeigten einwandfrei, dass in der Droge ein Saponin enthalten ist. Es wurden dann weiterhin verschiedene Versuche durchgeführt mit dem Zweck, das Saponin zu isolieren. Das Ziel wurde erreicht durch Fällen eines methylalkoholischen Extraktes mit Aether und wiederholtes Umfällen der methylalkoholischen Lösung der Fällung mit demselben Lösungsmittel (Ausbeute 5 %). Das Saponin wird **Equisetonin** genannt.

G) **Eigenschaften des Equisetonins :**

Das Saponin stellt ein gelblichweisses, amorphes Pulver von neutraler Reaktion dar, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Es reduziert Fehling'sche Lösung und färbt beim Aufstreuen auf Schwefelsäure diese rot. Es enthält noch etwa 2 % Asche. Seine Schaumzahl beträgt 500, der haemolytische Index etwa 660. Nach der Blei- oder Barytmethode lässt es sich nicht zerlegen. Ebensowenig gelingt eine weitere Reinigung durch Dialyse. Auf das Aufstellen einer Formel für das Equisetonin muss vorläufig

in Anbetracht der noch nicht erreichten vollständigen Reindarstellung verzichtet werden.

H) **Hydrolyse des Equisetonins :**

Bei durchgreifender Hydrolyse mit 5-prozentiger Schwefelsäure wird das Saponin gespalten in wasserunlösliches **Equisetogenin** und Zucker. Das Equisetogenin stellt weisse, bis zu 0,5 cm lange Nadeln vom Schmelzpunkt 74° dar, die in konzentriertem Alkohol und Eisessig löslich sind. Nach vorläufiger Analyse kommt für dasselbe die Formel :

$C_{27} H_{48} O_6$ in Frage. Eine genaue Festlegung der Bruttoformel wird erst möglich sein nach Beschaffung weiteren Materials. Da die Ausbeute an kristallisiertem Aglykon sehr gering ist, müssen für weitere Untersuchungen erhebliche Mengen des Saponins in Arbeit genommen werden.

An Zuckerspaltlingen des Saponins wurden nachgewiesen Fruktose und Arabinose.

J) **Saponin in andern Equisetum-Arten :**

Die Untersuchung methylalkoholischer Extrakte von Equisetum limosum, — maximum und — silvaticum ergab ebenfalls die Gegenwart eines Saponins, das möglicherweise mit dem aus Equisetum arvense isolierten identisch ist.

K) **Prüfung von Equisetum auf Alkaloide :**

Die im Zusammenhange mit der Giftwirkung gewisser Equisetumarten auf das Weidevieh in der Literatur öfters diskutierte Frage, ob diese durch Alkaloide bedingt sei, schien es wünschenswert zu machen, der Frage nochmals näher zu treten. Konzentrierte wässerige Auszüge von Equisetum arvense geben mit Mayer's Reagens schwache Trübungen. Auf übliche Weise wurde versucht, aus der Droge ein Alkaloid zu isolieren. Man erhielt einen sehr geringen öligen Rückstand, der in salzsaurer Lösung mit Mayer's Reagens, Goldchlorid und Platinchlorid Fällungen gab. Equisetum arvense enthält also zum mindesten einen alkaloidartigen basischen Körper, der aber in so geringer Menge vorhanden ist, dass an seine Identifizierung nur bei Verwendung sehr grosser Drogenmengen zu denken ist. Flüchtige Basen waren nicht nachzuweisen. In Equisetum variegatum und Equisetum maximum konnten dagegen keine alkaloidartigen Stoffe nachgewiesen werden.

Curriculum vitae.

Am 25. Januar 1905 wurde ich, Karl Haas, aus Basel, als Sohn des Brauereitechnikers Karl Haas und seiner Gattin Hermine, geb. Schlageter, in Basel geboren. 1907 starb mein Vater. Von 1912 bis 1924 besuchte ich in Basel die Primarschule, sowie das untere und obere Gymnasium, das ich im Frühjahr 1924 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Nach Absolvierung der drei propaedeutischen Semester an der Universität Basel bestand ich im Herbst 1925 das naturwissenschaftliche Examen für Apotheker. Daran anschliessend war ich 1½ Jahre als Praktikant in der Apotheke meines Onkels, Herrn Dr. R. Wagner, in Basel tätig. Nach Ablegung der Assistentenprüfung im Frühling 1927 studierte ich an der pharmazeutischen Anstalt der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Zörnig weiter und bestand im Herbst 1928 daselbst das eidgenössische Staatsexamen für Apotheker. Seit Winter 1928/29 arbeitete ich an demselben Institut an der vorliegenden Dissertation, die im Herbst 1930 zum Abschluss gelangte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Casparis, Doerr, Emde, Erlenmeyer, Faust, Fichter, Ganz, Häfliger, Hagenbach, Kreis, Pfuhl, Rupe, Senn, Veillon, Vischer, Zörnig.

Allen diesen Herren danke ich für die empfangenen Anweisungen und Förderungen meiner Studien bestens.

Inhalts-Verzeichnis.

Einleitung 1
I. Historisches 3
II. Etymologisches 17
III. Botanisches und Pharmakobotanisches 21
IV. Die medizinische Verwendung der Droge und ihre Wirkung 29
V. Pharmakochemisches über Herba Equiseti 37
a) Aeltere Untersuchungen 37
b) Eigene Untersuchungen 45
A.) Untersuchungen über Feuchtigkeitsgehalt, Extraktgehalt und Asche 45
1. Feuchtigkeitsgehalt 45
2. Extraktbestimmungen 45
3. Gehalt und Zusammensetzung der Asche 46
α) Aschengehalt 46
β) Kieselsäuregehalt 47
γ) Aschebestandteile 48
B.) Untersuchungen über die Inhaltsbestandteile von Equisetum arvense L. 51
1. Aufarbeitung einer stabilisierten Droge 51
2. Aufarbeitung einer Pulverdroge des Handels 57
a) Vorversuche 57
b) Hauptuntersuchung 58
I.) Chloroformextrakt 58
Untersuchung der Fettsäuren 60
α) gesättigte Fettsäuren 60
β) ungesättigte Fettsäuren 61
II.) Acetonextrakt 63
III.) Mit 20 % Alkohol hergestelltes Extrakt.. 63
α) Mit Bleiacetat fällbarer Anteil 63
aa) Lösliche Bariumverbindung 64
bb) Unlösliche Bariumverbindung 65
β) Mit Bleiessig fällbarer Anteil 65
γ) Filtrat der Bleifällungen 66
3. Untersuchungen an einer weiteren Pulverdroge des Handels 67
I.) Extraktion mit 95 % Spiritus 67
II.) Extraktion mit 70 % Spiritus 67

III.) Extraktion mit 45 % Spiritus 67
IV.) Extraktion mit 20 % Spiritus 67
V.) Extraktion mit Wasser 69
Untersuchung des Extraktes I 69
Extrakt Ia 69
Extrakt Ib 70
Untersuchung der Extrakte II & III 70
Untersuchung des Extraktes IV 70
Untersuchung des Extraktes V 71
4. Untersuchung auf Saponin 71
Hydrolyse des Saponins 80
Untersuchung der Zuckerspaltlinge 81
5. Saponin in andern Equisetumarten 84
6. Prüfung auf Alkaloide 85
Zusammenstellung der Resultate 89